RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1905.

Chimica. — *Sopra la nitrazione delle ammine.* Nota del Corrispondente Angelo Angeli e di Giuseppe Maragliano.

Alcuni anni addietro uno di noi ha dimostrato che facendo reagire il nitrato di etile sopra l'idrossilammina, in presenza di etilato sodico oppure di sodio metallico, facilmente di ottiene il sale di un nuovo acido dell'azoto al quale con tutta probabilità spetta la formola:

$$H_2N_2O_3$$

e la cui formazione si potrebbe rappresentare, nella maniera più semplice, per mezzo dell'eguaglianza:

$$NO_2 . OC_2H_5 + NH_2(NH) = NO_2 . NH(OH) + C_2H_5 . OH .$$

In tal modo il sale sarebbe da considerarsi come derivato della *nitro-idrossilammina*:

$$NO_2 . N\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ H \end{matrix} ,$$

ma lo studio delle sue trasformazioni ha reso molto probabile che esso possieda la costituzione:

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix}$$

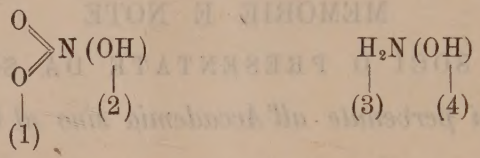
secondo cui esso dovrebbe venir riguardato come l'*ossima dell'acido nitrico*.

Esso rappresenta un idrato del biossido di azoto bimolecolare:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O .$$

Allo scopo di chiarire il meccanismo secondo cui si forma questa interessante sostanza, e non potendo far reagire direttamente l'acido nitrico sopra l'idrossilammina (giacchè in tal modo non si ottengono che i suoi prodotti di decomposizione), noi abbiamo intrapreso lo studio di altre reazioni le quali, come era da prevedersi, dovevano procedere in modo analogo.

Nella reazione fra l'acido nitrico (sotto forma di etere) ed idrossilammina:



l'eliminazione di una molecola di acqua, come subito si comprende, può compiersi in differenti maniere.

a) L'eliminazione dell'acqua può avvenire fra l'ossidrile nitrico (2) e l'ossidrile dell' ossiammoniaca (4) ed in questo caso si arriverebbe ad una anidride della forma:

$$NO_2 . O . NH_2 ,$$

nella quale figura ancora intatto il residuo amminico; ma questa ipotesi è in contraddizione col comportamento della sostanza e con tutte le reazioni finora studiate. D'altra parte questa possibilità, come si vedrà più avanti, è stata esclusa anche in modo diretto.

b) Una molecola di acqua può eliminarsi fra l'ossidrile nitrico (2) e l'idrogeno amminico (3). In tal modo sarebbe necessaria la presenza del gruppo ossietilico, la qual cosa non è conforme alla verità giacchè la reazione si può compiere anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, nei quali non figura più l'ossidrile unito al residuo NO_2. Ancora a suo tempo infatti, venne studiata l'azione dell'idrossilammina sopra il nitrobenzolo e si è potuto constatare che anche in questo caso i due atomi di azoto si uniscono direttamente fra di loro; invece di alcool si elimina una molecola di acqua con formazione di sali degli acidi [1]:

$$R . N_2O_2H ,$$

che sono identici ai composti preparati da Eugenio Bamberger facendo reagire l'acido nitroso sopra le idrossilammine [2]:

$$R . NH(OH) + NO(OH) = R . N_2O_2H + H_2O$$

[1] Angeli, Berliner Berichte 29, pag. 1884.
[2] Bamberger, ibid. 27, pag. 1548.

e perciò costituiti come gli acidi bisnitrosilici di A. von Baeyer e le isonitrammine di W. Traube.

Questi sali differiscono da quelli dell'acido nitroidrossilamminico perchè al posto di un ossidrile contengono il residuo R:

$$HO . N_2O_2H \qquad R . N_2O_2H$$

e la loro formazione, per analogia, si può rappresentare per mezzo della equazione:

$$R . NO_2 + H_2N(OH) = R . N_2O_2H + H_2O .$$

Ciò dimostra che non è necessaria la presenza dell'ossidrile nitrico. Per brevità nei casi (*a*) e (*b*) si è trascurata la possibilità che l'idrossilammina

$$NH_2(OH)$$

possa assumere la forma di un ossido

$$H_3NO ,$$

le quali starebbero fra di loro come le forme enolica

$$> C(OH) : CH <$$

e chetonica

$$— CO . CH_2 —$$

secondo le quali possono reagire alcuni composti del carbonio.

c) Finalmente l'anidrificazione potrà compiersi fra un atomo di ossigeno del residuo nitrico (1) e l'idrogeno amminico (3).

Per verificare sperimentalmente tale possibilità noi abbiamo dapprima preso in esame gli eteri dell'idrossilammina e precisamente la benzilidrossilammina:

$$H_2N . O . CH_2 . C_6H_5$$

dove manca l'ossidrile e perciò l'atomo di ossigeno non può più assumere la forma di ossido. Le esperienze eseguite in proposito ancora non ci condussero a risultati definitivi perchè tali sostanze, che si possono riguardare anche come ammine, reagiscono in maniera oltremodo lenta sopra gli eteri dell'acido nitrico. Perciò, allo scopo di stabilire se la reazione fra l'ossigeno (1) e l'idrogeno (3) può compiersi anche in assenza del residuo ossidrilico, caratteristico dell'idrossilammina e dei suoi derivati, noi siamo ricorsi ad una ammina qualunque, l'anilina:

$$C_6H_5 . NH_2$$

che trattammo con nitrato di etile:

$$NO_2 . O . C_2H_5 .$$

L'esperienza è oltremodo semplice e procede netta.

Alla soluzione, in etere assoluto, di quantità equimolecolari di anilina e nitrato di etile venne aggiunto sodio ridotto in fili. Il sodio va lentamente sciogliendosi con lieve sviluppo gassoso e dopo qualche tempo si forma una polvere bianca che venne lavata con etere ed asciugata nel vuoto.

Per riscaldamento esplode. È molto solubile nell'acqua e la soluzione per trattamento con cloruro di bario dà un precipitato bianco che venne purificato dall'acqua bollente. In tal modo, per raffreddamento, si separa il sale di bario in grandi lamine splendenti che venne decomposto con acido cloridrico, raffreddando con ghiaccio. Si ottengono così cristalli incolori che fondono a 46° e che alla luce facilmente imbruniscono.

Gr. 0,1240 di sostanza diedero cc. 22,7 di azoto a 28° e 740^{m} (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_6N_2O_2$
N	20,30	20,29

Per azione degli acidi si trasforma facilmente nelle nitroaniline isomere

$$C_6H_6N_2O_2 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)(NH_2) \text{ (orto e para)},$$

ed è identica con l'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) che per la prima volta è stata preparata da Bamberger ossidando l'idrato di diazobenzolo con permanganato ovvero con ferricianuro di potassio (1):

$$C_6H_5 . N_2OH + O = C_6H_5 . N_2O_2H ,$$

ed in seguito ottenuta anche facendo reagire sopra l'anilina l'acido nitrico in differenti condizioni, in presenza di anidride acetica, ovvero sotto forma di cloruro di nitrile o di anidride nitrica.

L'unione degli atomi di azoto può dunque avvenire anche in assenza dell'ossidrile ossimico (4).

Questo fatto dimostra che nell'azione degli eteri nitrici (in presenza di sodio) sopra le ammine (2) si ottengono i sali sodici degli acidi nitramminici:

$$R . N : NOOH$$

che rappresentano la forma tautomera delle nitroammine:

$$R . NH . NO_2$$

(1) Berliner Berichte 27, pag. 2606 e seg.

(2) È interessante far notare come parecchi anni addietro gli eteri nitrici venivano anche impiegati per introdurre nelle ammine i residui alcoolici:

$$R . NH_2 + R' . NO_3 = R . NH . R' + HNO_3 .$$

Il metodo venne però in seguito abbandonato in causa delle esplosioni che talora si sono verificate.

e che l'eliminazione di acqua avvenne indubbiamente fra un atomo di ossigeno del gruppo nitrico e l'idrogeno amminico:

$$R.NH_2 + \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ N(OH) \\ \diagup \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} R.N \\ \diagdown \\ N(OH) \\ \diagup \\ O \end{matrix} + H_2O \ .$$

In tal guisa rimane perfettamente chiarito il modo secondo cui la reazione si compie.

È superfluo far notare che la nitrazione diretta per mezzo dell' acido nitrico, prima d'ora esclusivamente seguìta, che ha permesso di ottenere la maggior parte delle nitrammine finora conosciute, non è applicabile al caso particolare dell' idrossilammina nella stessa maniera che difficilmente, per azione degli eteri nitrici sopra la sodioammide sarà possibile di poter preparare la nitrammide di I. Thiele. Questa sostanza infatti, come è noto, viene facilmente scissa dai mezzi alcalini in acqua e protossido di azoto, molto probabilmente perchè nella sua configurazione (sotto forma di sale) l'idrogeno si trova prossimo all'ossidrile:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN \\ | \\ (HO)NO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> O$$

L'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) ottenuto per mezzo della nuova reazione è isomero con la nitrosofenilidrossilammina, alla quale, come uno di noi ha dimostrato, si possono attribuire le due forme:

$$C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix} NOH \\ O \end{matrix}$$

Questo fatto toglie ogni possibilità di poter realizzare l'ultima delle reazioni che ancora manca per completare la serie di trasformazioni che conducono alla nitrosofenilidrossilammina (ossima del nitrobenzolo):

(1) $C_6H_5.NO_2 + H_2N(OH) = C_6H_5.N_2O_2H + H_2O$ (Angeli)
(2) $C_6H_5.NO + HN(OH)_2 =$ " + " (Angeli e Angelico)
(3) $C_6H_5.NH(OH) + NO_2H =$ " + " (Bamberger)
(4) $C_6H_5.NH_2 + NO_3H =$ " + " —

Infatti nelle prime tre si parte da derivati aromatici, il nitrobenzolo, nitrosobenzolo e la fenilidrossilammina, nei quali all'atomo di azoto è unito un atomo di ossigeno che tale si mantiene anche nel prodotto finale. La sola anilina non soddisfa a questa condizione e quindi l'acido nitrico, in qualunque modo si operi, sotto qualsiasi condizione si impieghi, sia allo stato libero che sotto forma di eteri in presenza di sodio, conduce ad una sostanza nella quale i due atomi di ossigeno sono uniti ad uno stesso atomo di azoto.

Ciò conduce subito anche ad escludere la formola che taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico:

$$C_6H_5 . N — N (OH)$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

giacchè, per quanto si è detto, la stessa struttura sarebbe egualmente giustificata anche per la nitrosofenilidrossilammina che dal primo è completamente diversa.

In tal modo resta dimostrato che *la formazione dell'acido nitroidrossilamminico segue un processo di nitrazione normale* ed una volta di più rimane confermata la costituzione che a questa sostanza venne assegnata per mezzo dello studio dei suoi prodotti di scissione, l'acido nitroso e la biossiammoniaca (1).

Le nuove reazioni, che permettono di unire azoto ad azoto, oppure azoto a carbonio (formazione di nitroderivati), procedono quindi in modo perfettamente analogo a quella degli eteri carbossilici:

$$NO_2 (OC_2H_5) + H_2N . R = NO_2 . NH . R + C_2H_5 . OH$$
$$NO_2 (OC_2H_5) + H_2C . R_2 = NO_2 . CH . R_2 + \quad »$$
$$R . CO (OC_2H_5) + H_2C . R_2 = R . CO . CH . R_2 + \quad »$$

e come quest'ultima si possono considerare di impiego generale.

Accenneremo infine che abbiamo già intrapreso lo studio dell'azione del nitrato di etile, in presenza di sodio, sopra l'idrazina libera; è prevedibile che in tal modo si potrà arrivare alla nitroidrazina o più probabilmente ad una sostanza che contiene una molecola di acqua in meno:

$$NH_2 . N : NOOH \longrightarrow N_3 (OH) ,$$

analoga all'acido azotidrico scoperto da Curtius.

(1) Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.

Matematica. — *Sui gruppi transitivi dello spazio ad n dimensioni.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

In questa Nota do un teorema generale riguardante la forma delle operazioni dell'ordine massimo (>4) di un gruppo finito continuo transitivo; in una Nota successiva ne mostrerò due applicazioni coll'assegnare un limite assai più stretto di quello del Lie all'ordine delle operazioni di un gruppo primitivo e coll'approfondire lo studio delle sottoclassi di una classe di gruppi.

I.

1. Sia G un gruppo transitivo dello spazio ad n dimensioni le cui variabili indicheremo con $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Supponiamo che l'origine sia un punto generico del gruppo; si operi in esso la distribuzione canonica delle operazioni secondo l'ordine e sia $s>2$ l'ordine massimo delle operazioni del gruppo. Siccome il gruppo è transitivo, posto $p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ in esso esisteranno le n operazioni di ordine 0:

$$(1) \qquad X_1 f = p_1 + \ldots, X_2 f = p_2 + \ldots, \ldots, X_n f = p_n + \ldots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine >0. Sia Yf un'operazione di ordine massimo s:

$$(2) \qquad Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \ldots + \xi_n p_n + \ldots$$

dove le ξ sono forme di grado s ed i termini tralasciati sono di ordine $>s$. Insieme colle (1) e colla Yf esisteranno in G le operazioni

$$(3) \qquad Y_i f = (YX_i) = -\frac{\partial \xi_1}{\partial x_i} p_1 - \frac{\partial \xi_2}{\partial x_i} p_2 - \cdots - \frac{\partial \xi_n}{\partial x_i} p_n + \ldots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine $>s-1$. L'operazione (YY_i) sarà di ordine $2s-2$ almeno; ma poichè $s>2$, sarà $2s-2>s$, e quindi l'operazione (YY_i), di G e di ordine $>s$ sarà identicamente nulla:

$$0 = (YY_i) = \sum_1^n{}_j \left(\sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_k} \right) p_j + \ldots$$

sempre trascurando i termini di ordine $>2s-2$. Quindi si avranno le n^2 equazioni

$$(4) \qquad \sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_k} \right) = 0 \qquad (i, j = 1 \ldots n)$$

Ricordiamo che le $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ sono forme di grado s in $x_1, x_2, \ldots, x_n$: pel teorema di Eulero sulle funzioni omogenee sarà quindi

$$\sum_1^n{}_i \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} x_i = s\xi_k \,, \quad \sum \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \, \partial x_k} x_i = (s-1) \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \,.$$

Quindi moltiplicando per x_i le (4) e sommando rapporto ad i, si otterrà

$$0 = \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \qquad (j = 1, \ldots n) \tag{5}$$

Deriviamo rapporto ad x_i queste equazioni (5); si ottiene:

$$0 = \sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \, \partial x_k} \right) \qquad (j, i = 1, \ldots n)$$

Confrontando queste equazioni con le (4), avremo quindi

$$\sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0 \qquad (j, i = 1, \ldots n) \; (^1) \tag{6}$$

Le ξ_k e le $\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$ soddisfanno quindi per (5) e per (6) ad uno stesso sistema di equazioni lineari omogenee: affinchè le ξ non siano tutte nulle dovrà essere nullo il determinante dei coefficienti. Ma questo è il determinante funzionale delle ξ rapporto alle x; dovrà quindi essere $\frac{\partial(\xi_1 \, \xi_2 \ldots \xi_n)}{\partial(x_1 \, x_2 \ldots x_n)} = 0$. Le ξ non sono quindi funzioni indipendenti delle x; noi potremo supporre che fra esse ve ne siano r sole indipendenti e che queste siano precisamente $\xi_1 \, \xi_2 \ldots \xi_r$. Sarà quindi

$$\frac{\partial \xi_{r+h}}{\partial x_i} = \sum_1^r{}_k A_{r+h\,k} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \quad (h = 1 \ldots n-r \,, \; i = 1 \ldots n) \tag{7}$$

Donde pel teorema di Eulero sarà pure

$$\xi_{r+h} = \sum_1^r{}_k A_{r+h\,k} \, \xi_k \,. \tag{8}$$

Sostituendo nelle (6) a $\frac{\partial \xi_{r+h}}{\partial x_i}$ i loro valori dati dalle (7), si otterrà

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + A_{r+1\,k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+1}} + A_{r+2\,k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+2}} + \ldots A_{h\,k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_n} \right) = 0$$

(1) Si noti che le (6) per il teorema di Eulero hanno per conseguenza le (5); e che quindi le (6) sono equivalenti alle (4) perchè quelle si deducono da queste e viceversa queste dalle (6) e dalle (5). Esse esprimono quindi completamente la condizione che (YY_i) abbia nulli i suoi termini di ordine minimo.

Ma per ipotesi in $\frac{\partial(\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r)}{\partial(x_1 x_3 \dots x_n)}$ esiste un minore $\neq 0$ d'ordine r, quindi si avrà identicamente

$$(9) \qquad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -\sum_1^{n-r}{}_h A_{r+hk} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+h}} \quad (j = 1 \dots n \,;\, k = 1 \dots r)$$

Segue di qui che la caratteristica di $\frac{\partial(\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r)}{\partial(x_1 x_2 \dots x_n)}$ è $\leq n - r$, ma essa è $= r$, quindi dev'essere $r \leq n - r$ ossia $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$, dove $\left[\frac{n}{2}\right]$ indica il massimo intero contenuto in $\frac{n}{2}$.

Osservazione. — Le A_{r+hk} sono funzioni omogenee di grado 0 nelle $x_1 x_2 \dots x_n$; non però qualunque, poichè esse debbono soddisfare alle condizioni di integrabilità delle (7) e (9). Se noi supponiamo $n = 2, 3$ si deduce di qui facilmente che le A_{r+hk} sono costanti. Infatti per l'ultima osservazione dovendo essere $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$, sarà in questi casi $r = 1$. Quindi le (7) diverranno $\frac{\partial \xi_h}{\partial x_i} = A_h \frac{\partial \xi_1}{\partial x_i}$ $(h = 2, 3 \,;\, i = 1, 2, 3)$ e le (8) $\xi_h = A_h \xi_1$. Da queste ultime derivando e confrontando colle precedenti si deduce $\frac{\partial A_h}{\partial x} = 0$ e quindi $A_h = \text{cost.}$

2. Supponiamo ora $s > 4$. Allora l'operazione $Y_{il} = (Y_i X_l)$ sarà una operazione di G di ordine $s - 2$ almeno:

$$(10) \qquad Y_{il} = \sum_1^n{}_i \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l} p_j + \dots$$

Ed essendo $s > 4$ sarà $2s - 4 > s$ e quindi l'operazione $(Y_{il} Y_m)$ di ordine $2s - 4$ almeno sarà identicamente nulla. Ma si ha

$$(Y_{il} Y_m) = \sum_1^n{}_j \left(\sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_m \partial x_k} - \sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_m} \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} \right) p_j + \dots$$

Quindi dovrà essere

$$\sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_m \partial x_k} - \frac{\partial \xi_k}{\partial x_m} \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} \right) = 0 \qquad (i, l, m, j = 1 \dots n)$$

Moltiplicando per x_m e sommando, si otterrà dal teorema di Eulero

$$(11) \qquad (s - 1) \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - s \sum_1^n \xi_k \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} = 0$$

Ma derivando (6) rapporto ad x_l si ottiene

$$(12) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + \sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_k \partial x_l} = 0$$

E similmente, osservando che per (6) e (4) si ha $\sum \xi_k \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial x_l \partial x_k} = 0$, e derivando rapporto ad x_i quest'ultima equazione si ha

$$(13) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial x_l \partial x_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} + \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} = 0$$

Sottraendo dalla (12) la (13) e confrontando con (11) si ha

$$(14) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0 \qquad (i, l, j = 1 \dots n)$$

Le (14) non sono altro che le (6) in cui a $\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$ si è sostituito $\frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l}$: quindi le derivate seconde debbono soddisfare all'equazioni stesse che le derivate prime, e cioè dovrà essere

$$(15) \qquad \frac{\partial^2 \xi_{r+h}}{\partial x_i \partial x_l} = \sum_1^r{}_k A_{r+hk} \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \qquad (h = 1 \dots n-r \,,\ i, l = 1 \dots n)$$

D'altra parte, derivando (7) si ha

$$\frac{\partial^2 \xi_{r+h}}{\partial x_i \partial x_l} = \sum_1^r{}_k A_{r+hk} \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} + \sum_1^r{}_k \frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$$

e confrontando con (15) si deduce

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} = 0 \qquad (h = 1 \dots n-r \,,\ i, l = 1 \dots n)$$

donde, per essere $\frac{\partial(\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r)}{\partial(x_1 x_2 \dots x_n)} \neq 0$, si ottiene $\frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} = 0$ ossia $A_{r+hk} = $ = cost.

L'operazione Yf si potrà, per le (8), scrivere nella forma

$$Yf = \xi_1(p_1 + A_{r+11} p_{r+1} + \dots A_{n1} p_n) + \xi_3(p_2 + A_{r+12} p_{r+1} + \dots A_{n2} p_n) + \dots + \xi_r(p_r + A_{r+1r} p_{r+1} + \dots + A_{nr} p_n)$$

Facciamo la trasformazione di coordinate

$$(16) \qquad \begin{gathered} x_1' = x_1 \,,\ x_2' = x_2 \,, \dots, x_r' = x_r \\ x_{r+h}' = x_{r+h} - A_{r+h1} x_1 - A_{r+h2} x_2 - \dots - A_{r+hr} x_r \end{gathered}$$

che, poichè le A sono costanti, è regolare nell'origine, e non muta quindi

la distribuzione canonica delle operazioni secondo l'ordine; sarà $p'_k = p_k + \dots + A_{r+1k} p_{r+1} + \dots + A_{nk} p_n$ $(k \leq r)$, quindi la Yf si muterà nell'altra

$$Yf = \xi_1 p'_1 + \xi_2 p'_2 + \dots \xi_r p'_r + \dots$$

Le ξ saranno forme nelle nuove variabili x'; le (9) ci dicono però che esse non dipendono da $x'_1 x'_2 \dots x'_r$. Si può quindi conchiudere intanto che:

Se in un gruppo G *transitivo esiste una operazione* Yf *di ordine massimo* $s > 4$, *si può con un cambiamento di variabili portarla nella forma* $Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \dots \xi_r p_r + \dots$ (tralasciando i termini di ordine $> s$) *dove è* $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$ *e le* ξ *sono funzioni di* $x_{r+1} x_{r+2} \dots x_n$ *soltanto.* Si noti che le stesse conclusioni valgono non solo se l'ordine di Yf è l'ordine massimo s, ma anche se è un ordine s' tale che $2s' - 4 > s$.

Osservazione. — Per $n = 2, 3$ la osservazione in fine al n. 1 ci dice che le stesse conclusioni valgono per $s > 2$.

3. Si supponga ora che il gruppo G contenga oltre ad Yf un'altra operazione di ordine s: $\overline{Yf} = \sum_1^n{}_j \eta_j p_j + \dots$; esso conterrà allora tutte le operazioni $Y^{(t)}f = \overline{Yf} + tYf$ dove t è un parametro arbitrario:

$$(17)\quad Y^{(t)}f = \boldsymbol{H}_1^{(t)} p_1 + \boldsymbol{H}_2^{(t)} p_2 + \dots + \boldsymbol{H}_r^{(t)} p_r + \eta_{r+1} p_{r+1} + \dots + \eta_n p_n + \dots$$

$$(\boldsymbol{H}_i^{(t)} = \eta_i + t\xi_i)$$

Operando sopra $Y^{(t)}f$ come su Yf si otterrebbe che, con un conveniente mutamento di variabili, si può portare $Y^{(t)}f$ nella forma del n. 2; ma non si potrebbe affermare che le operazioni $Y^{(t)}f$, Yf si possono *contemporaneamente* portare nella forma predetta, perchè il cambiamento di variabili potrebbe dipendere da t. Il seguente ragionamento varrà ad escludere questo dubbio. Osserviamo perciò che le funzioni $\boldsymbol{H}_1^{(t)} \boldsymbol{H}_2^{(t)} \dots \boldsymbol{H}_r^{(t)} \eta_{r+1} \dots \eta_n$ non sono indipendenti non solo quando si riguardino quali funzioni di $x_1 x_2 \dots x_n$, ma anche di $x_1 x_2 \dots x_n t$. Infatti, posto, in modo analogo al n. 1, $Y_i^{(t)} = (Y^{(t)} X_i)$, si hanno le identità $(Y^{(t)} Y) = 0$ $(Y_i^{(t)} Y) = 0$. Le quali si tradurranno nelle equazioni

$$(18)\quad \sum_1^{n-r}{}_k \eta_{r+k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - \sum_1^r{}_k \xi_k \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \quad (j = 1 \dots r)$$

$$\sum_1^r{}_k \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \dots n - r)$$

$$(19)\quad \sum_1^{n-r}{}_k \frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - \sum_1^r \xi_k \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \qquad (i = 1 \dots n,\ j = 1 \dots r)$$

$$\sum_1^r \xi_k \frac{\partial^2 \eta_{r+j}}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \dots n - r,\ i = 1 \dots n)$$

Moltiplicando le (19) per x_i e sommando rispetto ad i per ogni valore fisso di j, sempre pel teorema di Eulero sarà

$$s\sum_1^{n-r}{}_k \eta_{r+k}\frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - (s-1)\sum_1^{r}{}_k \xi_k \frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \dots r)$$

$$\sum \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \dots n-r)$$

Confrontando con le (18) si avrà quindi

$$\sum \xi_k \frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \qquad \sum \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0$$

Ma possiamo scrivere $\xi_k = \frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial t}$, quindi infine si avrà

$$(20)\quad \frac{\partial H_1^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_1} + \frac{\partial H_2^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial H_r^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_r} = 0 \qquad (j = 1 \dots r)$$

$$(21)\quad \frac{\partial H_1^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_1} + \frac{\partial H_2^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial H_r^{(t)}}{\partial t}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_r} = 0 \qquad (j = 1 \dots n-r)$$

D'altra parte varranno per le $H^{(t)}, \eta$ le equazioni analoghe alle (6):

$$(22)\quad \frac{\partial H_1^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_1} + \frac{\partial H_2^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial H_r^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_r} + \frac{\partial \eta_{r+1}}{\partial x_i}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r+1}} + \dots + \frac{\partial \eta_n}{\partial x_i}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n} = 0 \qquad (i = 1 \dots n,\ j = 1 \dots r)$$

$$(23)\quad \frac{\partial H_1^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_1} + \frac{\partial H_2^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial H_r^{(t)}}{\partial x_i}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_r} + \frac{\partial \eta_{r+1}}{\partial x_i}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+1}} + \dots + \frac{\partial \eta_n}{\partial x_i}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_n} = 0 \qquad (i = 1 \dots n,\ j = 1 \dots n-r)$$

Dai sistemi (20), (22) e (21), (23) si deduce che la matrice funzionale $\frac{\partial(H_1^{(t)}\, H_2^{(t)} \dots H_r^{(t)}\, \eta_{r+1}\, \eta_{r+2} \dots \eta_n)}{\partial(x_1\, x_2 \dots x_n\, t)}$ è nulla: fra le funzioni indipendenti potremo scegliere le $H_1^{(t)} \dots H_r^{(t)}$, poichè già sono indipendenti le $\xi_1\, \xi_2 \dots \xi_r$; siano $H_1^{(t)}\, H_2^{(t)} \dots H_r^{(t)}\, \eta_{r+1} \dots \eta_{r_1}$ le funzioni indipendenti, sarà

$$(24)\quad \frac{\partial \eta_{r_1+h}}{\partial x_i} = \sum_1^{r}{}_k B_{r_1+h\,k}\frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial x_i} + \sum_1^{r-r_1}{}_k B_{r_1+h\,r+k}\frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i}$$

$$0 = \sum_1^{r}{}_k B_{r_1+h\,k}\frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial t}$$

Si proceda come al n. 1: si otterranno per le (24) dalle (20)-(23) le equazioni

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial x_i}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k}+B_{r_1+1\,k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}}+\cdots+B_{nk}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right)+$$

$$+\sum_1^{r-r_1}{}_k \frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r+k}}+B_{r_1+1\,r+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}}+\cdots+B_{nr+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right)=0 \tag{25}$$

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial t}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k}+B_{r_1+1\,k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}}+\cdots+B_{nk}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right)=0 \ (^1)$$

e le analoghe in cui nelle parentesi ad $H_j^{(t)}\,(j=1\ldots r)$ è sostituito $\eta_{r+j}\,(j=1\ldots n-r)$. Quindi considerando che $\dfrac{\partial(H_1^{(t)}\,H_2^{(t)}\ldots H_r^{(t)}\,\eta_{r+1}\ldots\eta_{r_1})}{\partial(x_1\,x_2\ldots x_n\,t)}\neq 0$, si dedurranno le analoghe delle (9)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k}=-\sum_1^{n-r_1}{}_h B_{r_1+h\,k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+h}} \quad (j=1\ldots r\,,\ k=1\ldots r_1)\\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k}=-\sum_1^{n-r_1}{}_h B_{r_1+h\,k}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r_1+h}} \quad (j=1\ldots n-r\,,\ k=1\ldots r_1)
\end{aligned} \tag{26}$$

Procedendo ora come al n. 2 col considerare che si ha $(Y_{il}^{(t)}\,Y_m^{(t)})=0$ $(Y_i^{(t)}\,Y_m)=0$ si giunge facilmente alla conclusione che le B sono tutte costanti. Ma allora le seconde delle (24), che si possono pure scrivere $\sum_1^r B_{r_1+h\,k}\,\xi_k=0$, ci dicono, appena che si ricordi che le ξ sono indipendenti, che tutte le B i cui secondi indici sono $\leq r$ sono nulle, e che le (24), (26) si riducono rispettivamente alle

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \eta_{r_1+h}}{\partial x_i}=\sum_k^{r-r_1}{}_k B_{r_1+h\,r+k}\frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i} \quad (i=1\ldots n\,,\ h=1\ldots n-r_1)\\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k}=\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k}=0 \quad (k=1\ldots r)\\
&\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r+k}}=-\sum B_{r_1+h\,r+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+h}} \quad (k=1\ldots r_1-r)\\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+k}}=-\sum B_{r_1+h\,r+k}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+h}} \quad (k=1\ldots r_1-r)
\end{aligned} \tag{27}$$

E si giungerà infine alla conclusione che, mediante la trasformazione indipendente da t

$$\begin{aligned}
&x_1'=x_1\,,\ x_2'=x_2\,,\ \ldots\,,\ x_r'=x_r\,,\ x_{r+1}'=x_{r+1}\,,\ \ldots\,,\ x_{r_1}'=x_{r_1}\\
&x_{r_1+h}'=x_{r_1+h}-B_{r_1+h\,r+1}\,x_{r+1}-\cdots-B_{r_1+h\,r_1}\,x_{r_1}\,,
\end{aligned} \tag{28}$$

(1) Si noti che per le seconde delle (24) queste equazioni sono identiche alle (20).

la quale opera soltanto sulle $x_{r+1} \dots x_n$ e quindi non muta la forma già assegnata per la Yf nel teorema del n. 2, si potrà portare la $Y^{(t)}f$ nella forma

$$Y^{(t)}f = H_1^{(t)} p_1 + \cdots + H_r^{(t)} p_r + \eta_{r+1} p_{r+1} + \cdots + \eta_{r_1} p_{r_1} + \cdots$$

i termini tralasciati essendo di ordine $> s$, dove le $H_1^{(t)} \dots H_r^{(t)} \eta_{r+1} \dots \eta_{r_1}$ sono funzioni indipendenti di $x_{r_1+1}, x_{r_1+2}, \dots, x_n, t$. Si noti che dovrà quindi essere $r_1 \leq n - r_1 + 1$.

È chiaro ormai che allo stesso modo si può procedere qualora fossero più di due le operazioni di ordine s di G, quindi si può conchiudere col teorema annunciato:

Se un gruppo transitivo G *nello spazio ad n dimensioni possiede* τ_s *operazioni di ordine massimo* $s > 4$, *si può con una trasformazione lineare portare tali operazioni contemporaneamenete nella forma*

$$Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \cdots + \xi_r p_r + \cdots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine $> s$ *e le* $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r$ *sono solo funzioni di* $x_{r+1} x_{r+2} \dots x_n$. *Sarà quindi necessariamente* $r < n$. *Di più* r *soddisfarà alla diseguaglianza* $r \leq n - r + \tau_s$ *ossia* $\leq r \left[\frac{n + \tau_s}{2}\right]$.

Si noti che lo stesso si può dire per le operazioni di ordine s' tali che $2s' - 4 > s$.

Osservazione. — Per $n = 2, 3$ il teorema vale appena $s > 2$ (o $2s' - 2 > s$).

Mineralogia. — *L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore* (1). Nota di Angelo Antonio Ferro, presentata dal Socio G. Struever.

Prima del 1896 le numerose ricerche intorno alla quantità d'acqua contenuta nelle heulanditi, alla sua eliminazione e ripresa per riscaldamento e abbassamento di temperatura, e gli studî sul contegno ottico del minerale non avevano conseguito ancora tali risultati che stabilissero in modo definitivo e con tutta sicurezza la natura dei legami fra l'acqua e il sale anidro (2).

(1) Lavoro incominciato nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Genova ed ultimato nel Gabinetto di Scienze naturali del R. Liceo di Sondrio.

(2) Fra le principali pubblicazioni in merito a queste ricerche sono a notarsi: M. A. Damour, (Ann. de Ch. et Ph. 1858, 53, 438; P. Jannasch, (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und P. 1881, 2); E. Mallard, *De l'action de la chaleur sur la heulendite* (Bull. Soc. Min. de France, 1882, 5); P. Jannasch, *Ueber die Bestimmung des aus Mineralien durch Trockenmittel* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1884, 2); P. Jannasch, *Die Zusammersetzung des Herlendit's von Andreasberg* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1887, 39); C. Hersch, *Der Warzergehelt der Zeolithe* (Zeitsch. f. Kr. u. Min. 1887, 17, 216).

Ma nel 1896 un interessante e dettagliato lavoro di E. Friedel [1] venne a portare luce nuova sull'argomento. Le ricerche che egli intraprese e i risultati cui potè arrivare gli permisero di stabilire alcune norme generali intorno ai rapporti, nelle zeoliti, fra l'acqua e il sale anidro. In un suo lavoro pubblicato due anni dopo [2] potè confermare, mediante considerazioni di termodinamica, i risultati che già aveva conseguito in precedenza. I suoi esperimenti, fatti in ispecial modo sull'analcime, cabasite ed armotomo, dimostrano che *l'acqua delle zeoliti è semplicemente inclusa e non già combinata chimicamente.*

Dopo tali esperimenti e conclusioni io ritenni opportuno ed interessante fare alcune ricerche sull'heulandite di Montecchio Maggiore (studiata, come è noto, dal punto di vista cristallografico, ottico e chimico dall'Artini e dal Negri) [3] allo scopo:

1° di determinare la quantità d'acqua che essa va perdendo per l'azione di sostanze disidratanti e per l'aumento di temperatura;

2° di ripetere per la detta heulandite gli esperimenti fatti da Friedel sopra altre zeoliti;

3° di dedurre, dai risultati delle ricerche sperimentali, quanta dell'acqua contenuta nell'heulandite sia da ritenersi acqua d'imbibizione e quanta altra invece sia eventualmente da considerarsi come acqua di cristallizzazione o di combinazione.

Per circostanze indipendenti dalla mia volontà, non potei fare tutte le ricerche che mi proponevo di eseguire; il presente lavoro era già quasi del tutto ultimato quando venni in ritardo a conoscenza di quello di Rinne pubblicato nel 1899 [4]; egli studiò l'heulandite di Berufjord e venne a conclusioni che non si accordano in tutto con quelle di Friedel i cui lavori non sono citati dal Rinne; questi dopo d'avere discusso dell'opportunità di assegnare alla formula dell'heulandite sei molecole d'acqua piuttosto che cinque, conclude che l'acqua ed il sale stanno fra loro nei rapporti di una soluzione solida (loc. cit., pagg. 30, 31).

Ciò premesso, espongo in breve i risultati delle mie ricerche.

Perdita d'acqua per l'azione di sostanze disidratanti. Una data quantità di minerale, diligentemente scelto e ridotto in minuta polvere, venne posta per molto tempo, alle volte per oltre quattro mesi, in un essiccatore a

(1) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1896-99).

(2) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1898, 5).

(3) E. Artini, *Ricerche cristallografiche sull'heulandite di Montecchio Maggiore* (R. Acc. Lincei, Rend. 1884, 4); G. B. Negri, *Studio chimico di alcune Natroliti venete* (Riv. di Min. e crist. ital., 1890).

(4) Rinne, Beitrag z. Kenntniss der Natur des Krystallwassers (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und Pal. 1899, I). Al prof. Luigi Brugnatelli che gentilmente mi ha favorito tale pubblicazione ed altri appunti bibliografici, i miei vivissimi ringraziamenti.

cloruro di calcio, disponendo le cose in modo che fosse possibile sottrarre il minerale dall'azione dell'aria tutte le volte che veniva tolto dall'essiccatore; la sostanza quasi ogni giorno veniva pesata per prendere nota della graduale perdita d'acqua. L'esperimento fu da me ripetuto parecchie volte nelle stesse condizioni, solo variando la quantità di cloruro di calcio nell'essiccatore. Fra tutti i risultati espongo soltanto quelli che vennero ottenuti esperimentando con una quantità di cloruro di calcio ben secco, del peso di circa gr. 120, per un tempo superiore a quattro mesi e con un peso di heulandite equivalente a gr. 1,2163.

Durata dell'esperimento	Peso dell'acqua perduta	Percentuale dell'acqua perduta
dopo 1 giorno	gr. 0,0184	1,51 %
» 2 giorni	» 0,0270	2,22
» 3 »	» 0,0332	2,73
» 4 »	» 0,0358	2,94
» 5 »	» 0,0375	3,08
» 6 »	» 0,0385	3,16
» 7 »	» 0,0395	3,24
» 8 »	» 0,0404	3,32
» 9 »	» 0,0413	3,39
» 10 »	» 0,0422	3,47
» 12 »	» 0,0440	3,62
» 18 »	» 0,0487	4,00
» 25 »	» 0,0531	4,36
» 30 »	» 0,0553	4,54
» 45 »	» 0,0635	5,22
» 60 »	» 0,0702	5,77
» 72 »	» 0,0738	6,07
» 84 »	» 0,0766	6,30
» 120 »	» 0,0838	6,89
» 125 »	» 0,0845	6,95
» 130 »	» 0,0850	6,99
» 135 »	» 0,0853	7,01

I miei risultati non sono perfettamente d'accordo con quelli ottenuti dagli altri sperimentatori e per altre heulanditi; mi parve quindi in primo luogo opportuno cercarne le cause e nello stesso tempo stabilire possibilmente le leggi che regolano il processo di disidratazione dell'heulandite per l'azione del cloruro di calcio.

Già si sapeva che la facilità maggiore o minore di perdere acqua da parte delle zeoliti era dovuta al loro grado di polverizzazione, inoltre si poteva pur prevedere che la più facile o difficile tendenza di perdere acqua dipendesse dalla composizione chimica delle zeoliti e forse anche, per una data specie, dall'essere tratta da una o da altra località. Io ho riconosciuto per l'heulandite di Montecchio Maggiore che la causa principale, nei suoi effetti quantitativi, della disidratazione per opera del cloruro di calcio consiste nel rapporto reciproco di peso fra il minerale idrato e la sostanza disidratante e nel reciproco potere igroscopico dipendente dalla quantità d'acqua già assorbita.

Infatti, in seguito alle molteplici serie di esperimenti da me eseguiti, io constatai:

1° che dopo l'azione del cloruro di calcio, l'heulandite riprendeva dall'aria atmosferica tutta l'acqua ceduta in precedenza, salvo piccole differenze in più o in meno secondo la temperatura e lo stato igrometrico dell'aria;

2° che, sottoposto nell'essiccatore a cloruro di calcio il minerale idrato, la perdita di peso per eliminazione d'acqua in un dato intervallo di tempo, è maggiore o minore secondo che maggiore o minore è il rapporto ponderale fra il cloruro di calcio e l'heulandite, e secondo che minore o maggiore è il contenuto d'acqua nel cloruro di calcio;

3° che la disidratatazione dell'heulandite tende ad arrestarsi dopo un breve o lungo periodo di tempo secondo i detti rapporti, e che la percentuale complessiva d'acqua perduta cresce, entro certi limiti, col crescere della durata dell'esperimento pur non essendovi, per quanto si disse, proporzionalità diretta;

4° che la massima perdita d'acqua dell'heulandite per opera del cloruro di calcio, si ottiene sperimentando con quantità in peso delle due sostanze nel rapporto di 1 a 100 circa; che tale perdita corrisponde a circa 6,90-7,10 % del peso dell'heulandite idrata, e che l'aumento in quantità del cloruro di calcio oltre quella anzidetta (cioè 100 volte il peso dell'heulandite) determina soltanto una più rapida disidratazione.

I risultati che io ho ottenuto vengono così a completare quelli del Friedel, perchè non solo mettono meglio in evidenza la natura dei legami fra l'acqua eliminatasi dall'heulandite e il sale anidro, e dimostrano appunto che essa deve considerarsi acqua igroscopica trattenuta dal minerale in rapporto al coefficiente di capillarità e di adesione, ma stabiliscono pure che lo stato d'equilibrio nel grado igroscopico d'un mezzo ambiente dipende dal potere assorbente delle sostanze igroscopiche che vi si trovano e dalla loro quantità.

Inoltre, siccome la massima perdita d'acqua per opera del cloruro di calcio è eguale a circa 6,90-7,10 % e poichè, come apparirà in seguito dai risultati ottenuti col riscaldamento, l'heulandite da me studiata per divenire completamente anidra deve cedere una quantità d'acqua corrispondente a 16,46 %, consegue che dopo l'eliminazione massima d'acqua per mezzo del cloruro di calcio, ne rimane nel minerale da 9,56 a 9,36 %, ossia ne restano, in modo assai approssimativo, tre molecole. Si può quindi concludere per l'heulandite di Montecchio Maggiore che *la quantità d'acqua corrispondente a tre molecole è unita al silicato più intensamente dell'altra la quale rappresenta anzi acqua igroscopica e quindi tale da considerarsi chimicamente affatto indipendente dal minerale.*

Dopo gli esperimenti col cloruro di calcio, mi occupai brevemente della determinazione dell'aumento di peso che avrebbe conseguito l'heulandite nel lasciarla, per un tempo vieppiù crescente, in un ambiente saturo di vapore acqueo e constatai notevoli aumenti di peso per avvenuto assorbimento dell'acqua; il minerale esposto poi all'aria atmosferica perdette, poco più o poco meno, l'acqua che aveva acquistato.

Questo dimostra che l'heulandite si comporta infatti come una sostanza igroscopica e conseguentemente il suo grado completo d'idratazione dipende, oltrechè dalla temperatura, dall'umidità dell'aria ambiente. Inoltre dimostra pure che non è affatto razionale l'assegnare ad essa una formula in cui siano con numeri interi rappresentate le molècole d'acqua.

Perdita d'acqua per riscaldamento. Cominciai a scaldare la sostanza ponendola in stufa ad aria ed aumentando gradatamente la temperatura. Mantenni dapprima la temperatura a 50° per circa mezz'ora, parendomi tal tempo sufficiente a permettere la completa eliminazione di quella quantità d'acqua che a quella temperatura doveva svolgersi; ma per meglio assicurarmene, fatta una prima pesata e rimesso dipoi il minerale nella stufa alla stessa temperatura di 50° per circa un'ora e ripesando, constatai invece che la perdita in peso andava continuando. Mi risolvetti quindi, non solo per la temperatura di 50°, ma altresì per le temperature successive, ad eseguire in modo definitivo le relative pesate quando ripetute prove mi accertavano che il peso rimaneva costante pur prolungando la durata dell'esperimento.

Nella tabella seguente è segnato il *maximum* di eliminazione d'acqua alle varie temperature secondo i risultati dei miei esperimenti; tali risultati corrispondono alle pesate fatte in tempo asciutto e fatte in modo da eliminare, per quanto fosse possibile, una parziale idratazione od aumento di peso per opera dell'aria atmosferica nell'intervallo di tempo che passava dal momento del cessato riscaldamento al momento della pesata.

a 50°	60°	70°	80°	90°	100°	100-104°	110°
2,59 %	3,12	3,93	4,50	4,88	5,33	7,02	8,41

a 120°	130°	140°	150°	200°	250°	rosso nascente	rosso vivo
9,71 %	9,87	10,07	10,44	11,24	12,01	16,04	16,46

Dal complesso dei risultati ottenuti, constatai: che ad una data temperatura l'eliminazione d'acqua procede tanto più lentamemte quanto più bassa è la temperatura; che prolungando sufficientemente la durata dell'esperimento, mantenendo inalterata la temperatura, si ottiene una costante percentuale d'acqua perduta sul cui valore però influisce l'igroscopicità dell'aria; che il *maximum* d'acqua che il minerale può cedere alle varie temperature aumenta coll'aumentare della temperatura stessa senza che vi sia proporzionalità di-

retta e fino ad un limite massimo che è naturalmente rappresentato dalla completa disidratazione.

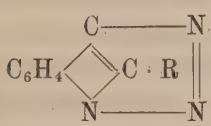
È poi notevole il fatto della eliminazione di circa il 7 % d'acqua alla temperatura di 104° perchè la quantità rimanente nell'heulandite equivale a tre molecole d'acqua e quindi conforta la conclusione annunciata nella prima parte della presente Nota.

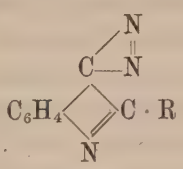
Anche qui i risultati di altri sperimentatori (Damour, Jannasch, Rinne, ecc.) per altre heulanditi, non sono punto concordanti coi miei e nemmeno tra loro. Per l'heulandite di Montecchio Maggiore è notevole la grande quantità di acqua (oltre il 3 %) che si svolge nel breve intervallo di temperatura compreso fra 100° e 110°. Forse tali differenze dipendono da una differenza di composizione chimica (come è noto, il calcio può essere sostituito in quantità maggiore o minore, dallo stronzio e dal sodio).

Per questo motivo io credo che sarebbe assai interessante intraprendere su vasta scala delle accurate ricerche, per stabilire l'influenza della composizione chimica delle varie heulanditi sul loro comportamento ottico e sul processo della loro disidratazione che si effettua, sia per opera di sostanze disidratanti, sia per l'aumento di temperatura.

Chimica. — *Sopra alcuni diazoindoli* [1]. Nota di V. Castellana e di A. D'Angelo, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

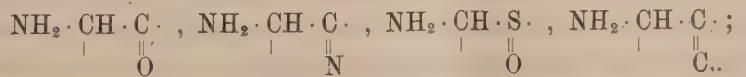
Le interessanti ricerche sull'azione dell'acido nitroso sull'amminofenilindolo e sull'amminometilindolo, appena iniziate nello scorso anno, e che condussero alla scoperta di nuovi derivati diazoici ai quali possono spettare una o l'altra delle strutture [2],

(I) 

(II) 

(dove R indica il fenile od il metile), confermano i concetti teorici che Angeli espose ancora dodici anni or sono [3].

Egli aveva infatti posto in rilievo come la prossimità di certi gruppi negativi:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Acc. Lincei, XIII, 1° sem. 258.

(3) Gazz. Ch. It., 1893, II, 345.

impartisce al residuo amminico la facoltà di dare diazoderivati stabili del tipo dell'etere diazoacetico, e che questi composti vengono forniti soltanto da quei corpi nei quali allo stesso atomo di carbonio è unito l'ammino gruppo ed almeno un atomo di idrogeno.

Allo scopo di determinare quale delle due formole di struttura indicate spettasse ai nostri diazoindoli, e per corredare anche di nuovi fatti e confermare sperimentalmente le superiori vedute, dietro invito del prof. Angeli, abbiamo intrapreso lo studio dei due prodotti, il diazofenilindolo ed il diazometilindolo.

Sottoponendo alla riduzione con zinco ed acido acetico l'etere etilico del β-nitrosofenilindolo, abbiamo ottenuto amminofenilindolo che, per azione dell'acido nitroso, dà con tutta facilità il diazofenilindolo. Invece l'etere etilico del β-nitrofenilindolo, ridotto in modo analogo, fornisce N-etilamminofenilindolo, che sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà il derivato diazoico. Analogamente si comporta l'etere etilico del β-nitrometilindolo.

Questi esempî presentano uno speciale interesse, poichè dimostrano che nel caso in cui il carbonio, cui è legato il gruppo amminico, sia sfornito di un atomo di idrogeno, e che perciò manchi il doppio legame fra C ed N, o quando al posto N non vi sia idrogeno mobile, per azione di acido nitroso, non si ha formazione di diazocomposto. Quindi bisogna ammettere che nel caso in cui si genera il diazoderivato, l'amminofenilindolo reagisca secondo la forma tautomera,

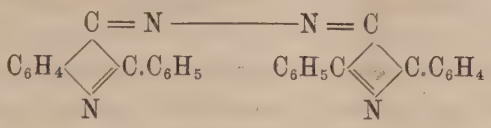
Il carattere di queste sostanze è molto diverso da quello degli altri diazocomposti finora noti. Si sa che questi per azione dei diversi reattivi perdono con facilità tutti e due gli atomi d'azoto, per dare origine ad un grande numero di composti interessanti. Infatti quando si trattano i diazoeteri con alogeni, acidi, aldeidi, acqua, alcool, ecc., essi perdono facilmente azoto per formare prodotti di sostituzione, senza accennare che un minimo innalzamento di temperatura, può alle volte determinare decomposizioni che si compiono in modo rapido e talora esplosivo.

Nei diazocomposti da noi ottenuti invece non si osserva nulla di tutto questo, ed il loro comportamento si scosta totalmente da quello degli altri rappresentanti di questa importante classe di composti finora descritti.

Ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che il gruppo diazoico si trova fra due sostituenti in posizione orto.

Così il diazofenilindolo resiste benissimo all'azione dell'acido solforico concentrato; trattato con acido picrico, nitrico, cloridrico, cromico, fornisce i sali corrispondenti, dai quali con gli alcali si riottiene la base inalterata.

Per ebullizione prolungata con acido solforico diluito si ha *azofenilindolo* cui spetta la seguente costituzione:



È noto p. es. che anche l'etere diazosuccinico si trasforma nel corrispondente azocomposto (1).

Stabilissimo agli agenti ossidanti, viene invece subito intaccato dai mezzi riducenti; si ottiene in tal caso fenilindolo e l'azoto si elimina sotto forma di ammoniaca.

Il diazometilindolo alla sua volta, posto a ricadere con acido cloridrico diluito, rimane inalterato e coll'acido picrico o cloridrico gassoso, forma sali, che trattati con carbonato ridanno del pari la base. Quando si tratta con soluzione eterea di iodio, i due atomi d'azoto non si eliminano, ma vengono invece fissati due atomi di alogeno, ottenendosi un prodotto della formola $C_9H_7N_3J_2$.

Merita speciale attenzione questo prodotto di addizione, perchè è il primo che si conosca nella serie dei diazocomposti alifatici.

I nostri diazo sono infine oltremodo sensibili alla luce che li decompone, con sviluppo d'azoto colorandoli in bruno. Questa reazione, come è noto, è caratteristica per taluni diazocomposti aromatici (2).

Accenneremo in ultimo che l'etere etilico del nitrosofenilindolo, per riduzione fornisce amminofenilindolo, mentre invece l'etere etilico del nitrofenilindolo per lo stesso trattamento dà N-etilamminofenilindolo.

Ciò dimostra che nel primo caso il gruppo etilico è fissato all'ossigeno, nell'altro è unito all'azoto dell'anello indolico.

β-amminofenilindolo. — Abbiamo reso molto semplice la preparazione di questo composto, ottenuto la prima volta da Fischer (3), partendo direttamente dal fenilindolo.

Basta aggiungere alla soluzione acetica di questa sostanza, la quantità calcolata di nitrito potassico e, terminata la reazione, un eccesso di polvere di zinco e riscaldare a b. m. sino a che il color giallo del nitrosofenilindolo sia passato al verde.

Separato lo zinco in eccesso, si versa la soluzione in acqua, e tosto si separa l'amminofenilindolo.

Seccato nel vuoto e purificato dal benzolo, si presenta in piccoli aghi di color bruno che fondono con decomposizione a 180°.

(1) Curtius Berichte 18 (1299).
(2) Central-Blatt, 1905, II, 129.
(3) Berichte 21, 1074.

Azoto per $C_{14} H_{12} N_2$.

Trovato 13,15 Calcolato 13,46

Etere etilico del β-nitrosofenilindolo. — Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio, si aggiunge una molecola di nitrosofenilindolo ed una molecola di ioduro di etile in eccesso. Si riscalda sino a reazione neutra; indi si scaccia l'alcool e si riprende il residuo con soluzione diluita di potassa, per eliminare il nitrosocomposto rimasto inalterato.

Il prodotto così ottenuto, lavato con acqua e secco all'aria, cristallizza dall'etere petrolico in aghetti rosso-arancio che fondono a 91°.

Azoto per $C_{16} H_{14} N_2 O$.

Trovato 19,94 Calcolato 11,20

Riduzione. — Si aggiunge un eccesso di polvere di zinco alla soluzione alcoolica dell'etere e quindi a poco a poco la quantità calcolata di acido acetico, diluito con un po' d'alcool, avendo cura di raffreddare con acqua.

Si filtra ed in tal modo si ha un liquido con fluorescenza azzurra che versato in acqua, lascia separare una sostanza che si dimostrò identica all'amminofenilindolo e fu caratterizzata trasformandola in diazofenilindolo.

Etere etilico del β-nitrofenilindolo. — Si prepara dal nitrofenilindolo nello stesso modo dell'etere precedente ed in maniera analoga si effettua la sua riduzione.

Però in questo caso, anzichè ottenersi amminofenilindolo, si ha N-etil-amminofenilindolo, che venne trasformato nel corrispondente picrato, trattando la soluzione alcoolica della sostanza con acido picrico.

Per raffreddamento si separa il sale, che cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghettini di color verde scuro che fondono a 173°.

Azoto per $C_{16} H_{16} N_2 . C_6 H_3 N_3 O_7$.

Trovato 14,66 Calcolato 15,05

Conformemente a quanto si è esposto precedentemente, l'etilamminofenilindolo sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà derivato diazoico.

Diazofenilindolo.

Alla soluzione dell'amminofenilindolo in acido acetico glaciale, viene aggiunta, raffreddando, una soluzione acquosa concentrata della quantità calcolata di nitrito sodico e si completa la reazione riscaldando a b. m.

Il liquido, colorato dapprima in verde azzurro, dopo pochi minuti diventa giallorossastro; si tratta allora con carbonato sodico in eccesso ed in tal modo si separa una sostanza cristallina, colorata in giallo, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in magnifici prismi intensamente colorati in giallo aranciato, dotati di un odore caratteristico, molto alterabili alla luce e che fondono a 115°.

Per la formola $C_{14} H_9 N_3$.

Trovato	C 76,32	H 4,43	N 19,30
Calcolato	C 76,71	H 4,11	N 19,18

Picrato. — Il diazofenilindolo per trattamento con acido picrico in soluzione alcoolica, fornisce un picrato, che, cristallizzato dallo stesso solvente, si presenta in aghettini gialli che fondono con decomposizione a 155°.

Per la formola $C_{20} H_{12} N_6 O_7$.

Trovato	N 18,50	Calcolato	18,75

Cloridrato. — Facendo passare nella soluzione del diazoindolo in etere anidro, una corrente di acido cloridrico secco, si ottiene un magnifico cloridrato in aghi gialli che fondono a 173°.

Secco su calce fornì i seguenti numeri:

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 HCl$.

Trovato	16,20	Calcolato	16,43

Nitrato. — Scaldato con acido nitrico concentrato (1 gr. di diazo con 20 cc. di acido) sino all'ebullizione, per aggiunta di acqua lascia separare una sostanza cristallina gialla che venne purificata lavandola con benzolo.

Secca nel vuoto si decompone a 164°-165°.

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 . HNO_3$.

Trovato	N 19,05	Calcolato	19,85

Cromato. — Al diazofenilindolo, sciolto in acido acetico glaciale, si aggiunge in ugual peso di acido cromico e si fa bollire sino a colorazione verde del liquido.

Per aggiunta di acqua si separa una sostanza fioccosa, gialla, che purificata una sola volta dall'acqua, si presenta in grandi cristalli gialli che fondono verso 255°.

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 CrO_3$.

Trovato	12,72	Calcolato	13,16

Dal cromato per azione degli alcali si riottiene il diazofenilindolo e cromato alcalino; non rimane perciò alcun dubbio sulla sua natura.

Riduzione. — Il diazofenilindolo ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio, ovvero in soluzione alcalina, fornisce ammoniaca e fenilindolo, che abbiamo caratterizzato trasformandolo in nitrosofenilindolo.

Azofenilindolo. — Per prolungata ebollizione del diazofenilindolo sciolto in acido solforico al 25 %, invece di ottenersi un β-ossifenilindolo, si separa un prodotto giallo bruno, costituito da un miscuglio di due sostanze, una solubile e l'altra insolubile in benzolo.

Dalla prima se ne ottenne così scarsa quantità da non permettere un'analisi. L'altra cristallizzata dallo xilolo si presenta in scagliette giallo-rosse che si decompongono verso 180°.

Azoto per $C_{28} H_{18} N_4$.

Trovato 13,30 Calcolato 13,65

Da questo composto per riduzione si ottiene amminofenilindolo che sottoposto alla sua volta all'azione dell'acido nitroso, rigenera il diazocomposto da da cui si è partiti.

Riduzione dell'etere etilico del β-nitro-α-metilindolo. — La soluzione alcoolica di questo etere venne bollita con stagno ed acido cloridrico sino a cambiamento di colore. Il liquido versato in acqua lascia separare una sostanza che coll'acido nitroso non dà composto diazoico.

Per caratterizzarla se ne fece il picrato, che cristallizzato dall'alcool, fonde a 180°-182°.

Azoto per $C_{17} H_{17} N_5 O_7$.

Trovato 11,27 Calcolato 17,36

Diazometilindolo.

L'amminometilindolo, preparato secondo le prescrizioni date da Wagner (1), venne sciolto in acido acetico glaciale e trattato a freddo con soluzione acquosa concentrata di nitrito sodico.

Sovrassaturando con carbonato sodico, si separa una sostanza, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in cristalli giallo-scuri, molto alterabili alla luce e che fondono a 94°.

Azoto per $C_9 H_7 N_3$.

Trovato 26,50 Calcolato 26,75

Picrato. — Il diazometilindolo, al pari del diazofenile, dà un picrato che si prepara aggiungendo, al diazo sciolto in poco alcool, la quantità cal-

(1) Annalen XLII, 242, 385.

colata di acido picrico e scaldando a b. m. Tosto si separano aghi gialli che ricristallizzati dall'alcool fondono a 172°.

Azoto per $C_{15} H_{10} N_6 O_7$.

Trovato 21,45 Calcolato 21,76

Jododerivato. — Alla soluzione del diazometilindolo in etere anidro si aggiunge iodio del pari sciolto in etere, sino a che non si produca più precipitato.

Dopo ripetuti lavaggi con etere si presenta una sostanza cristallina colorata in bruno che si decompone verso 80°.

Azoto per $C_9 H_7 N_3 I_2$.

Trovato 10,18 Calcolato 10,19

Per lieve riscaldamento esplode, emettendo vapori di iodio e per trattamento con iposolfito cede l'alogeno.

Cloridrato. — Si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso, secco, nella soluzione del diazometilindolo in etere anidro. Subito si separa un precipitato bruno cristallino che lavato con etere e seccato su calce si decompone verso 100°.

Azoto per $C_9 H_9 N_3 Cl_2$.

Trovato 18,61 Calcolato 18,94

Scaldato in tubo da saggio deflagra, producendo vapori violetti, rassomigliantissimi a quelli di iodio.

Chimica — *Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo* (1). Nota di F. Carlo Palazzo e A. Caldarella, presentata dal Socio A. Borzì.

In occasione di ricerche, eseguite di recente in questo laboratorio, sulla costituzione di varî composti γ-pironici, fu ritenuto opportuno un esame preliminare del comportamento dell'acetil-carbinolo e di qualche suo derivato con alcune idrazine.

Nella scissione di composti γ-pironici mediante alcali, la quale, com'è noto, fornisce il più delle volte un criterio sufficiente per apprezzare la loro costituzione, prendono origine due diverse categorie di prodotti: da un canto varî acidi organici, dall'altro acetone o derivati di esso. Ora, mentre è sempre facile identificare l'acetone e gli omologhi sui tipi $CH_3 . CO . CH_2 R^*$, R^*.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

$CH_2 . CO . CH_2 . R^*$ (1), la ricerca offre qualche difficoltà nel caso di composti *ossi-pironici*, nella cui idrolisi si attende acetolo $CH_3 . CO . CH_2 . OH$.

Oltre ad essere, come tutti i chetoli 1 . 2, facilmente ossidabile, questa sostanza possiede in grado eminente l'attitudine, che già si riscontra nell'acetone, ad auto-condensazioni, epperò il riconoscimento diretto dell'acetolo non è possibile allorchè questo prende origine in ambiente alcalino, come appunto nel caso delle cennate idrolisi.

In tal caso è dimostrato che l'acetolo si condensa in un composto della formula $C_6H_8O_2$.

Così, mentre nella scissione dell'etere trietil-meconico

$$\begin{array}{c} H_5C_2OOC . C - O \quad - C . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad H . C - CO - C . OC_2H_5 \end{array}$$

con ossido di bario o con ossido di calcio, Peratoner e Leonardi ottennero l'etere etil-acetolico $CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$ (2), eseguendo la scissione sull'acido libero essi non poterono isolare acetolo; nè acetolo si riesce a carpire nelle scissioni dell'acido comenico e dell'acido pirometonico, dai quali pure lo si attenderebbe, dati i loro rapporti genetici con l'acido meconico che stabiliscono per tutti e tre gli acidi una stessa posizione dell'ossidrile fenolico.

Nelle scissioni degli acidi liberi, invece (3), i citati autori osservarono costantemente la formazione di una sostanza oleosa, dotata di energico potere riducente, e non fu loro difficile caratterizzare quest'olio per un prodotto di trasformazione del cheto-alcool, dappoichè, operando nell'identico modo sull'acetil-derivato di questo, essi non ricavarono acetolo, bensì lo stesso olio riducente, che forniva con la fenilidrazina uno stesso osazone (4).

Tuttavia il riconoscimento dell'acetolo in questa maniera, mediante il cennato osazone, non è sempre attuabile giacchè richiede una rilevante quantità di sostanza che non sempre è a disposizione. Poichè, d'altronde, la presenza di esso fra i prodotti di scissione dei composti ossi-pironici acquista importanza come criterio per giudicare in questi ultimi della posizione dell'ossidrile, fu necessario risolvere il quesito in maniera più pratica.

Leonardi e De Franchis, lavorando in questo senso (5), trovarono che

* R = radicale *organico*.

(1) In ambiente alcalino questi omologhi subiscono per conto loro idrolisi fornendo prodotti facilmente rintracciabili, e per lo più acetone.

(2) Gazzetta, *30*, 543 (1900).

(3) Gazzetta, *30*, 547 (1900).

(4) Gazzetta, *30*, 554 (1900).

(5) Gazzetta, *33*, 316 (1903).

nella *p.* nitrofenilidrazina di Bamberger si ha un ottimo mezzo per caratterizzare, anche in tracce, gli eteri alchil-acetolici. Ora, siccome questi eteri sono del tutto stabili all'azione delle basi, la difficoltà che si prevedeva nello studio dei composti ossi-pironici, inerente alla instabilità dell'acetolo, veniva ad eliminarsi: bastava infatti esaminare in loro vece, nelle scissioni con alcali, i rispettivi eteri; — eterificare cioè, indirettamente, l'acetolo atteso nell'idrolisi nel quale la presenza dell'ossidrile facilita senza dubbio condensazioni complesse.

Questo metodo di ricerca è in realtà quello che nella pratica ha dato i migliori risultati e che finora è da ritenersi come il più indicato: la costituzione dell'etere metil-piromeconico, dell'acido ossicomenico di Reibstein ed infine dell'interessante sostanza scoperta da Brand nel malto, il maltolo, è stata di recente chiarita in questo laboratorio servendosi appunto di tale procedimento (1).

Nondimeno, prima di adottarlo definitivamente, restava da tentare una via più breve e più comoda, se, cioè, il reattivo di Bamberger non potesse adoperarsi con uguale successo senza ricorrere ad una preventiva eterificazione dell'ossidrile, la quale, per la natura lievissimamente acida di questo, riesce soltanto quando s'impiegano i diazoidrocarburi grassi. Pure rinunziando del tutto, com'era naturale, a carpire in tal modo l'acetolo libero, noi avevamo speranza di caratterizzarlo ugualmente nel suo prodotto di condensazione.

Questo prodotto che, intravisto da varî autori e variamente interpretato, solo con molta fatica fu isolato nel 1900 da Peratoner e Leonardi e descritto appunto come prodotto di condensazione (2), contiene un gruppo chetonico, giacchè fornisce derivati con la fenilidrazina e con la semicarbazide; ma per sè stesso non è facile ad isolarsi, nè i derivati idrazinici o col bromo, per la loro straordinaria alterabilità, possono prestarsi al riconoscimento dell'acetolo, — tanto vero che solo con approssimazione fu possibile risalire per mezzo loro alla formula del prodotto di condensazione.

Noi pensammo per ciò di ottenere da quest'ultimo nuovi derivati idrazinici ancora con un altro intento, quello di stabilire con rigore la sua formula grezza e chiarirne in maniera definitiva la costituzione; molto più che proprio allora Nef metteva avanti l'ardita ipotesi che il prodotto di condensazione in parola potesse rappresentare un acetil-metilene bimolecolare (3).

$$\begin{array}{l} CH \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ \| \\ CH \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{array}$$

(1) Cfr. Peratoner e allievi in Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo, vol. XXV, 252, 259, 272 (1905).

(2) Annalen der Chemie *335*, 253 (1904).

(3) Gazzetta, *30*, 565 (1900).

mentre, allo stato attuale, la costituzione assegnatagli da Peratoner e Leonardi

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C - CH_2 - O \\ \quad\quad\| \quad\quad\quad\quad | \\ H\,.\,C - CO \backsim CH_2 \end{array}$$

deve senza dubbio sembrare di gran lunga preferibile.

Diciamo subito che la *p.* nitrofenilidrazina non si prestò in alcun modo al nostro intento. Esperienze preliminari da noi fatte sull'acetolo con *p.* nitro- e con *p.* bromo-fenilidrazina ci mostrarono un reale vantaggio nell'impiego di queste basi, avendone ricavato con buon rendimento prodotti solidi, ben cristallizzabili, ma un risultato altrettanto buono non lo si ebbe per il prodotto di condensazione dell'acetolo. Nessuna delle idrazine cennate può in questo caso adoperarsi con successo, giacchè, a somiglianza della fenilidrazina medesima, esse dànno luogo a prodotti oleosi assai facilmente alterabili.

Come materiale di partenza per la preparazione del prodotto di condensazione noi utilizzammo tanto alcuni derivati ossipironici (acidi meconico e comenico) e l'ossipirone stesso, quanto l'acetato di acetolo, preparato secondo Perkin (1), — operando in quest'ultimo caso nella maniera indicata da Peratoner e Leonardi per l'isolamento del prodotto di condensazione.

Facendo agire sulla *p.* nitrofenilidrazina, in soluzione acquoso-alcoolica, il prodotto di condensazione ricavato dall'acetil-acetolo, o i liquidi acquosi saturi di esso che provenivano indifferentemente dagli acidi pironici o dall'acetil-acetolo, il risultato era identico: si separavano dapprima dei prodotti oleosi i quali solidificavano in seguito convertendosi subito in masse rosso-brune, resinose, che in nessun modo prestavansi ad una depurazione.

Migliore risultato non si ebbe impiegando *p.* bromo-fenilidrazina, che pure viene adoperata con vantaggio in casi analoghi: anche con essa constatammo la formazione di sostanze oleose, quasi incolore, che si resinificavano subito senza che ci fosse possibile, sia per il rendimento esiguo, sia per la rapidità con la quale alteravansi, averle in uno stato di purezza anche mediocre.

Descriviamo perciò solamente gl'idrazoni ottenuti dall'acetil-acetolo e dall'acetolo.

p. Nitrofenilidrazone dell'acetil acetolo.

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,C_2H_3O \\ \quad\quad\| \\ N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2 \end{array}$$

Aggiungendo all'acetil-acetolo una soluzione acquoso-cloridrica di *p.* nitrofenilidrazina ed un eccesso di acetato sodico, si separa tosto un precipitato

(1) Journ. of the Chem. Soc. *59*, 786 (1891).

giallo, voluminoso, che all'aria si colora sempre più in rosso. Cristallizzandolo varie volte dal benzolo, dopo completo disseccamento nel vuoto su acido solforico, si ottiene una polvere cristallina, gialla, dal p. f. 144°.

I) gr. 0,2176 di sostanza diedero gr. 0,4225 di anidride carbonica e gr. 0,1034 di acqua.

II) gr. 0,1000 di sostanza diedero cmc. 14,9 di azoto misurati a 20° ed a 760 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_4$
	I	II	
C	52,95	—	52,58
H	5,27	—	5,17
N	—	16,94	16,73

p. Bromofenilidrazone dell'acetil-acetolo.

Fu preparato analogamente al nitro-idrazone. Cristallizza dalla ligroina, dal benzolo, ed ancora meglio dall'alcool, e forma magnifiche scaglie bianche dal p. f. 137-138°. Stando all'aria si colora alquanto rapidamente in giallo e dopo qualche giorno si resinifica del tutto.

I) gr. 0,1896 di sostanza diedero cmc. 16,5 di azoto misurati a 25° ed a 764 mm.

II) gr. 0,5486 di sostanza diedero gr. 0,3654 di AgBr, pari a gr. 0,1554 di bromo.

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$
	I	II	
N	9,76	—	9,82
Br	—	28,32	28,07

p. Nitro-fenilidrazone dell'acetolo.

Fu ottenuto dall'acetolo analogamente agli idrazoni descritti; cristallizzato dallo xilolo si presenta come polvere cristallina di color giallo-chiaro, dal punto di fusione 190-191°. Trattiene tenacemente tracce di xilolo, una determinazione di azoto diede infatti numeri un po' bassi; mantenuto però per qualche tempo nel vuoto, a 100°, diviene affatto puro.

I) gr. 0,0990 di sostanza diedero cmc. 17,2 di azoto misurati a 22° ed a 760 mm.

II) gr. 0,1504 di sostanza diedero gr. 0,2855 di anidride carbonica e gr. 0,0744 di acqua.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{11}O_3N_3$
	I	II	
N	19,68	—	20,09
C	—	51,77	51,67
H	—	5,49	5,26

p. Bromo-fenilidrazone dell'acetolo.

Cristallizza dalla ligroina, o, ancora meglio, da 4 p. di ligroina ed una p. di benzolo, e forma magnifiche foglioline bianche, molto solubili nei solventi organici, dal punto di fusione 128-130°. Stando all'aria si colora abbastanza presto in giallo, ma non per ciò serve meno bene al riconoscimento dell'acetolo; si può anzi considerare la *p.* bromofenilidrazina come un reattivo squisito dell'acetolo, da porsi accanto alla semicarbazide recentemente proposta da Nef (1).

I) gr. 0,1514 di sostanza diedero cmc. 15,3 di azoto misurati a 24° ed a 764 mm.

II) gr. 0,3763 di sostanza diedero gr. 0,2886 di AgBr pari a gr. 0,1228 di bromo.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{11}ON_2Br$
	I	II	
N	11,39	—	11,52
Br	—	32,63	32,92

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* (2). Nota di F. Carlo Palazzo. presentata dal Socio A. Borzì.

In una precedente Nota sulla reazione fra l'idrossilammina e l'etere dimetil-piron-dicarbonico, $C_{13}H_{16}O_6$ (3), al prodotto risultante accanto ad etere acetacetico, ed a cui compete la formula $C_7H_9O_4N$, venne assegnata la costituzione seguente:

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C - O \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\; | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = NOH \end{array}$$

Questa formula che meglio di qualunque altra fu ritenuta atta a chiarire il comportamento chimico della sostanza, non appare oggi, in un più maturo esame delle varie quistioni allora discusse, la più soddisfacente e non è certo del tutto incensurabile. In ispecial modo si può osservare difatti che la presenza di un gruppo ossimidico, legato ad un atomo di carbonio del nucleo, si accorda ben poco con la notevole stabilità del sale di argento,

(1) Annalen der Chemie *335*, 253, 213 (1904).

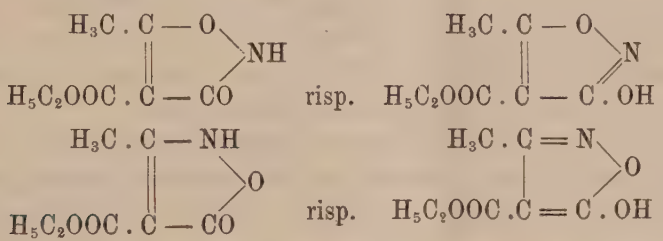
(2) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(3) Gazzetta, *34*, I, 458 (1904).

mentre, d'altro canto, essa stessa non si mostra imprescindibile per dare conto dell'eliminazione di idrossilammina.

Una nuova serie di ricerche è stata necessaria per esaurire la questione; epperò, nella presente Nota trovan posto quelle che per il loro risultato la riguardano meno da vicino; nella Nota seguente poi sono comunicate le altre, principalmente sintetiche, le quali fissano in maniera definitiva la costituzione del prodotto azotato $C_7H_9O_4N$ e chiariscono nello stesso tempo la reazione veramente singolare da cui esso prende origine.

Dall'analisi del sale d'argento e dal comportamento dello stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ con soluzioni titolate di KOH, risultava dimostrata in quest'ultimo la presenza di un atomo di idrogeno acido; la determinazione di ossietile sull'etere ottenuto dal sale di argento chiarì poi la natura ossidrilica di quest'atomo di idrogeno. Ma il modo in cui l'ossidrile stesse unito al resto della molecola venne allora stabilito con un certo arbitrio, dappoichè l'eliminazione di idrossilammina, l'unico fatto su cui mi fondavo per asserire la unione dell'ossidrile all'azoto, non presuppone di necessità la presenza di un residuo ossimidico: l'eliminazione di idrossilammina potrebbe anche esserne del tutto indipendente, pur che l'azoto sia legato da una parte con carbonio e dall'altra con ossigeno. Per questo solo fatto vennero scartate allora formule come le seguenti (1):



le quali possono invece meritare ancora un esame.

In primo luogo cercai dunque di stabilire per una via meno indiretta se l'ossidrile fosse oppur no legato all'azoto e studiai

l'*Azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

La formazione di un etere O. benzilico del prodotto azotato $C_7H_8NO_3 . OH$, in questa reazione, sarebbe stata argomento decisivo per affermare in esso la presenza del residuo ossimidico. Parallelamente iniziavo altre esperienze per ottenere dal composto azotato il rispettivo etere benzilico $C_7H_8NO_3 . OC_7H_7$.

Un tale etere non fu intanto possibile isolarlo in nessuna delle due vie ora accennate.

Innanzi tutto il sale di argento del composto azotato è affatto indifferente di fronte al cloruro di benzile; adoperando in luogo di questo il ioduro,

(1) L. c. pagg. 476, 477.

che in alcuni casi corrisponde assai meglio (1), una reazione avveniva ma in misura limitatissima. Infatti, trattando con ammoniaca il sale di argento, in apparenza inalterato, rimaneva indietro una ben piccola quantità di ioduro di argento, cosicchè, dato pure che questa non provenisse da reazioni secondarie — come poteva anche sembrare verosimile — si sarebbe rinunziato a preparare per tale via l'etere benzilico.

La preparazione di questo dal composto acido non era del resto assolutamente necessaria, giacchè, dato che esso prendesse origine nell'azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere pironico, sarebbe stato facile, indipendentemente da un confronto, caratterizzarlo come tale: saponificandosi con gli alcali, esso avrebbe dovuto fornire, a somiglianza dell'etere etilico, i sali del prodotto acido i quali posseggono reazioni proprie.

Ma non fu nemmeno utile insistere sulla preparazione del benzil-derivato, dappoichè, non conducendovi neppure l'azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere pironico, il confronto ideato non offriva più alcun interesse.

In quest'ultima reazione un prodotto azotato diverso si ricava con buon rendimento: esso mostra un comportamento ben differente dall'etere etilico del composto $C_7H_9O_4N$, tale, che, anche senza il sussidio dell'analisi, è facile stabilirne la natura. Nell'azione degli alcali il benzile viene eliminato, ma non si formano sali del composto $C_7H_9O_4N$, che sarebbero facilmente rintracciabili col cloruro ferrico; nell'azione, poi, dell'acido cloridrico, il quale demolisce l'etil-derivato, viene del pari eliminato il benzile, ma non l'azoto, e si ottiene un derivato ossi-piridonico, la cui natura facilmente si dimostra col passaggio, per riduzione, al composto piridonico noto.

L'azione della benzilidrossilammina differisce dunque essenzialmente da quella dell'idrossilammina, mentre corrisponde all'azione dell'ammoniaca e di altre basi contenenti — NH_2, metilammina, anilina (2), semicarbazide (3), le quali, senza provocare scissioni di sorta, forniscono con buon rendimento derivati piridonici (4).

Ad onta di tale risultato, la reazione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit non offre minore interesse: anzitutto permette di giungere ad un ossipiridone che costituiva l'obbiettivo della mia prima ricerca su questo argomento (5), e che non è possibile ottenere per azione dell'idrossilammina, per quanto si variino le condizioni di esperienza. Dal

(1) Annalen der Chemie *224*, 128 (1884).

(2) Berichte *19*, 24 (1886).

(3) Gazzetta, *30*, I, 524 (1900).

(4) Un risultato analogo si prevedeva da ciò nell'impiego di altre α-alchil-idrossilammine, ed è questa la ragione per cui non feci alcun tentativo per ottenere l'etilderivato noto facendo agire sull'etere pironico l'α-etil-idrossilammina, che è assai meno accessibile dell'α-benzil-idrossilammina.

(5) Questi Rendiconti XI, seduta del 15 giugno 1902.

punto di vista poi da cui la presente ricerca fu eseguita, la reazione cennata potrebbe portare ugualmente un contributo, sia pure indiretto, alla quistione che si voleva risolvere. Essa indicherebbe infatti che nella reazione dell'idrossilammina sull'etere pironico, l'ossidrile della base è in un modo qualunque impegnato: o nella scissione dell'etere che l'idrossilammina produce sempre, qualunque sia il modo di operare, o addirittura nella formazione del nucleo del prodotto azotato. Tale supposizione è in realtà esatta, giacchè, come mostrano le cennate esperienze sintetiche, il prodotto azotato $C_7H_9O_4N$ non cotiene residuo ossimidico.

Etere N - *ossi-benzil-lutidondicarbonico.*

$$\begin{array}{c} O \cdot C_7H_7 \\ H_3C \cdot C - N - C \cdot CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H_5C_2OOC \cdot C - CO - C \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

L'azione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit si verifica con una facilità che ricorda quella dell'ammoniaca e delle altre basi indicate contenenti — NH_2.

Gr. 3 di cloridrato della base vengono sciolti a caldo nella quantità necessaria di acqua ed aggiunti successivamente della quantità calcolata di acetato sodico e di gr. 5 (1 mol.) di etere dimetil-piron-dicarbonico finamente polverizzato. Si riscalda per alcuni minuti a 70-80° e si lascia quindi in riposo. Si depositano allora delle goccioline oleose, incolore, che dopo 12-24 ore si trovano riunite al fondo in un'unica massa cristallina bianca. Questa viene spremuta alla pompa o fra carta, seccata all'aria e cristallizzata dall'etere acetico.

Il prodotto di reazione si ottiene così in forma di piccoli aghi soffici, bianchissimi, che fondono nettamente a 138°.

La sostanza cristallizzata due volte dall'etere acetico diede all'analisi i seguenti risultati:

I) gr. 0,1715 di sostanza fornirono gr. 0,4036 di andride carbonica e gr. 0,0975 di acqua.

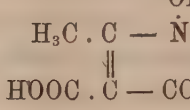
II) gr. 0,3725 di sostanza fornirono cmc. 12,4 di azoto misurati a 10° ed a 766 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{16}O_5 \cdot N \cdot OC_7H_7$
	I	II	
C	64,18	—	64,34
H	6,31	—	6,16
N	—	4,01	3,75

Per ebollizione con acidi minerali diluiti, la sostanza ora descritta elimina il benzile e gli etili e si trasforma nel corrispondente

Acido N - *ossi-lutidondicarbonico.*



Mantenendo a bollire 4 gr. di etere con 80 cmc. di acido cloridrico diluito (1 : 3), dopo due ore la saponificazione è completa. L'eliminazione del benzile è molto facile ad accertarsi giacchè in gran parte essa ha luogo sotto forma di cloruro di benzile; per la ricerca dell'alcool etilico, che infatti è pure contenuto nel liquido acido, bastò distillare una parte di questo ed eseguire sul distillato le note reazioni di Lieben e di Rimini (1).

Il rimanente liquido, filtrato dalle goccioline oleose di cloruro di benzile contenutevi in sospensione, viene ridotto a b. m. a piccolissimo volume: col raffreddamento il liquido fortemente acido separa, specialmente se viene aggiunto di un po' di acqua, una massa cristallina, soffice, formata da fini aghi quasi bianchi. Una sola cristallizzazione dell'alcool del prodotto grezzo, lavato con poca acqua, è sufficiente per avere l'acido perfettamente puro. In tale stato esso fonde con decomposizione (probabilmente con semplice sviluppo di anidride carbonica) a 245°.

La seguente determinazione di azoto mostra che esso è in realtà l'acido N . ossi-lutidondicarbonico non ancora stato descritto:

Gr. 0,2648 di sostanza fornirono cmc. 13,9 di azoto, misurati a 13° ed a 756 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per le formule	
		$C_9H_7O_6N(C_2H_5)_2$	$C_9H_8O_6N$
N	6,17	4,94	6,16

Come acido carbossilico esso decompone i carbonati ed a somiglianza poi di altri piridoni contenenti ossidrile all'azoto (N . ossipiridoni) si colora in rosso sangue intenso con alcune gocce di cloruro ferrico (2).

Anche l'ossigeno attaccato all'azoto viene, come in tutti gli altri N . ossi-piridoni, ceduto molto facilmente. Trattando p. es. con idrato potassico l'etere benzilico sopradescritto, sospeso in acqua, l'alcool benzilico viene ossidato senz'altro in benzaldeide, come venne riconosciuto sia all'odore, sia distillando il liquido a vapor d'acqua e trattando il distillato acquoso con

(1) Annali di Farmacoterapia e Chimica, 1898, 249-51.

(2) Cfr. Peratoner, questi Rendiconti, XI, 1° semestre, 333 (1902).

fenilidrazina disciolta in alcool. Se poi la riduzione del descritto acido si effettua con acido cloridrico e stagno, il prodotto di essa viene ottenuto in stato di purezza e con un rendimento molto vicino al teorico.

In tal caso è però essenziale, nelle varie operazioni, mantenere il liquido ben caldo, soprattutto allorchè dopo un primo trattamento con H_2S esso ha perduto in gran parte la sua acidità; allora, data la debolissima solubilità dell'acido lutidondicarbonico nell'acqua fredda ed esente di acidi minerali, è facile che se ne separi la maggior parte insieme col solfuro di stagno.

Quest'ultimo, precipitato dal liquido in varie riprese, veniva perciò lavato in abbondanza con acqua bollente, senza preoccuparsi del volume del liquido che si poteva svaporare poi impunemente a bagno di sabbia.

Il prodotto ottenuto dalla riduzione del composto $C_9H_9O_6N$ fonde con decomposizione alla temperatura di 267°, punto di fusione dell'acido lutidondicarbonico noto (1), ed in tutte le sue proprietà, caratteri di solubilità, comportamento coi sali dei metalli pesanti, ecc., mostra appunto di essere tale acido. Com'è caratteristico anche di altri piridoni, si colora col cloruro ferrico soltanto in giallo-chiaro.

In luogo di farne l'analisi elementare, preferii eseguire su di esso una determinazione volumetrica di gruppo ossidrile, la quale pone assai bene in rilievo la differenza fra il prodotto di riduzione ed il prodotto di partenza. Invero, il solo fatto che tale determinazione è possibile, mostra nell'acido azotato di riduzione l'assenza di un ossidrile all'azoto. Un cosiffatto ossidrile, appena dissociato, non si lascia infatti dosare per questa via: come volli verificare con l'esperienza, la titolazione dell'acido N. ossi-lutidondicarbonico procede nettamente finchè non è raggiunta la saturazione dei carbossili; oltrepassato di poco questo limite, non è più possibile proseguirla, almeno valendosi degli ordinarî indicatori (tornasole, fenoftaleina).

A differenza di ciò la titolazione degli ossidrili nel prodotto di riduzione è tanto facile quanto negli acidi forti:

Gr. 0,2043 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cmc. 19,6 di KOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0333 di — OH.

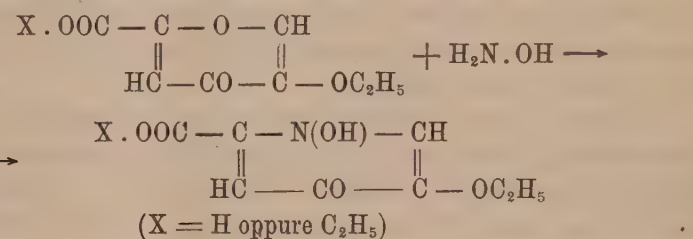
Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_7O_2N(COOH)_2$
— OH	16,29	16,11

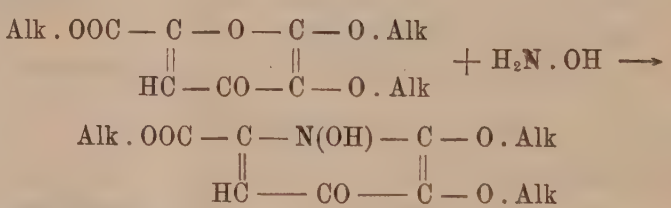
(1) Berichte *20,* 156 (1887).

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina e dell'α-benzilidrossilamina sull'etere trimetilossicomenico* (1). Nota di E. Azzarello, presentata dal Socio A. Borzì.

Come è noto dai lavori di V. Meyer (2) e Odernheimer (3) l'idrossilamina è inattiva di fronte all'acido comenico (ossipironcarbonico), ma, come hanno dimostrato Peratorer e Tamburello (4), si comporta invece in modo del tutto diverso, cioè affatto analogamente all'ammoniaca, con l'acido etilcomenico e con l'etere dietilcomenico, composti in cui l'ossidrile di natura fenolica è eterificato mediante l'etile. I prodotti che si ottengono sono derivati ossipiridici, la cui genesi devesi intendere ammettendo la sostituzione del gruppo ossimidico :NOH all'ossigeno del ponte nel nucleo pironico.



Era da prevedersi che l'acido ossicomenico (diossipironcarbonico), studiato da Peratoner e Castellana (5), con l'idrossilamina si sarebbe comportato similmente, che cioè sarebbe stato in grado di fornire, per azione di questo reattivo, un derivato ossimidico con l'azoto nel nucleo, solo quando si fosse preventivamente eliminata, per opportuna eterificazione, l'influenza degli ossidrili dell'acido di partenza

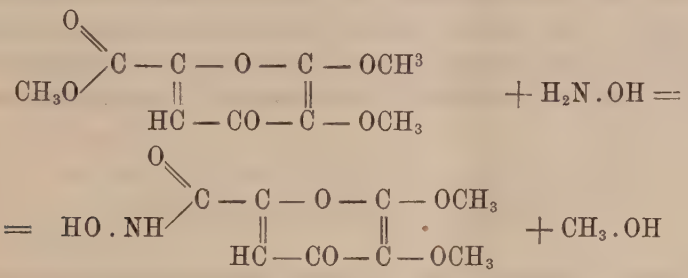


Invero l'acido non eterificato dà semplicemente, al pari dell'acido meconico (6), un sale molto stabile, l'ossicomenato d'idrossilamina, e si resinifica

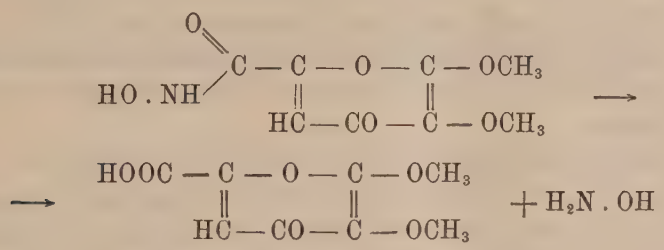
(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.
(2) Berichte *17*-1061.
(3) Berichte *17*-2087.
(4) Rendiconti Soc. chim. di Roma; seduta 22 marzo 1903.
(5) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 259.
(6) Peratoner e Tamburello, Gazzetta *33*-2-233.

completamente qualora venga riscaldato con un eccesso di quest'ultima sostanza. Però il suo etere trimetilico fornisce un prodotto azotato cui spetta la composizione $C_8H_9O_6N$.

Ma contrariamente alla previsione esso non è un derivato piridonico. Infatti mentre non fornisce con cloruro ferrico la colorazione rossa caratteristica che, secondo Peratoner (1), deve ritenersi comune a quei composti ciclici del cui anello fa parte il gruppo :NOH, per riscaldamento con acidi diluiti si scinde facilmente in idrossilamina e nell'acido dimetossilpironcarbonico descritto da Peratoner e Castellana (2) e si rivela per tutti i suoi caratteri per un acido idrossammico. È da ritenersi perciò che nel presente caso l'idrossilamina, adoperata libera in soluzione alcoolica, abbia reagito nel seguente modo che è normale per la formazione degli acidi idrossammici



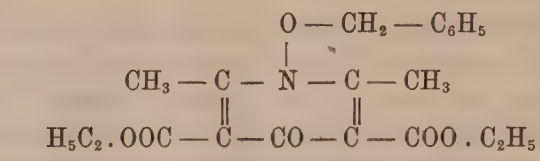
Ciò viene completamente avvalorato dalla determinazione dei gruppi $.OCH_3$ nel prodotto della reazione e dalla scissione che questo subisce per riscaldamento con acidi minerali diluiti



Anche l'etere dimetilpirondicarbonico non dà con idrossilamina un derivato piridonico, ma, secondo le esperienze del dott. Palazzo (3), subisce una scissione in cui eliminandosi etere acetacetico s'ingenera altresì un composto azotato $C_7H_9O_4N$. Da altre esperienze del dott. Palazzo (4) risulta però che

(1) Rendiconti R. Acc. Lincei, vol. XI, 1° semestre, pag. 332.
(2) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 266.
(3) Gazzetta, *34*-1-458.
(4) Questi Rendiconti.

lo stesso etere dimetilpirondicarbonico dà con grande facilità un derivato piridonico quando si faccia reagire con α-benzilidrossilamina



Fui perciò invogliato a ripetere l'azione di quest' idrossilamina sostituita anche sull'etere trimetilossicomenico sopra cennato, sperando che la sostituzione dell'ossigeno del ponte con il gruppo $:N.O.CH_2.C_6H_5$ potesse avvenire con la stessa facilità riscontratasi per l'etere dimetilpirondicarbonico. Ma anche in questo caso ebbi risultati negativi — la reazione pare si verifichi nel senso desiderato solo a 150° circa, ma solo in modo parzialissimo, mentre si ha una profonda resinificazione del prodotto. Andando a temperature più elevate il prodotto si altera completamente trasformandosi in una resina bruna pastosa.

Idrossilamina e acido ossicomenico,

Mescolando a freddo soluzioni di acido ossicomenico (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e $^1/_2$ mol. di carbonato sodico), fatte per entrambi in pochissima acqua, ben presto si separa una sostanza solida colorata debolmente in giallo. Questa è insolubile in alcool ed etere e si scioglie bene nell'acqua calda, dalla quale per raffreddamento si deposita in piccolissimi cristalli di color leggermente paglierino. Riscaldata a circa 200° si carbonizza senza fondere, contiene azoto ed ha tutte le proprietà di un sale d' idrossilamina, riduce infatti a freddo il liquido di Fehling e reagisce con le aldeidi dando ossime.

Così riscaldata per circa 30 minuti in soluzione alcoolica con piperonalio, scacciando l'alcool ed estraendo il residuo con etere, per svaporamento di questo solvente ottenni una sostanza azotata che, purificata per cristallizzazioni da benzolo, si presentava in laminette incolori fusibili a circa 110° aventi i caratteri della piperonalossima [1]: non riduce più il liquido di Fehling e riscaldata con acido solforico diluito ridà idrossilamina e piperonalio.

Avendo riscaldato in una bevutina munita di refrigerante ascendente l'ossicomenato d' idrossilamina con eccesso d' idrossilamina in soluzione acquosa, il prodotto si trasformò completamente in resina bruna, mentre si ebbe un notevole sviluppo di acido cianidrico il cui odore si percepiva intensissima-

[1] Angeli e Rimini, Gazzetta, *26*-II.

mente nell'ambiente in cui operavo e che venne caratterizzato con le reazioni caratteristiche.

Idrossilamina ed etere trimetilossicomenico.

In una bevutina munita di refrigerante ascendente riscaldavo per circa due ore la soluzione alcoolica di etere trimetilossicomenico (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e 1 mol. di etilato sodico). Portando quindi a piccolo volume, per raffreddamento ottenevo una sostanza solida colorata in giallo chiaro che, cristallizzata un paio di volte dall'etere acetico, si presentava in aghetti bianchi fusibili con decomposizione a 178-179°, solubili in acqua, alcool metilico, alcool etilico ed acetone, poco solubili in etere acetico e quasi insolubili in cloroformio, etere e ligroina.

Il prodotto ha reazione acida, riduce a caldo il liquido di Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento, con cloruro ferrico dà colorazione rosso-ciliegia e con acetato di rame precipitato verde-erba, solubile in eccesso di reattivo con colorazione verde intensa. Neutralizzato esattamente con un alcali dà con nitrato d'argento precipitato bianco voluminoso, alterabile e che per riscaldamento brusco si decompone con deflagrazione, con nitrato di piombo e cloruro mercurico dà precipitati bianco-giallognoli.

All'analisi:

I. Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,3700 di CO_2 e gr. 0,0890 di H_2O.

II. Gr. 0,2711 di sostanza diedero cc. 15,9 di azoto a 20° e 752^{mm}.

III. Gr. 0,2089 di sostanza fornirono col metodo Zeisel gr. 0,4544 di AgI corrispondenti a gr. 0,0599 di $\cdot OCH_3$.

IV. Gr. 0,2500 di sostanza furono saturati da gr. 0,0985 di idrato di bario (indicatore fenolftaleina) corrispondenti a gr. 0,0195 di $\cdot OH$.

Su cento parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$HO.NH.CO.C_5HO_2(OCH_3)_2$
C	44,49	—	—	—	44,65
H	4,35	—	—	—	4,18
N	—	6,63	—	—	6,51
OCH_3	—	—	28,71	—	28,83
OH	—	—	—	7,81	7,90

Dai dati analitici, i quali conducono alla formula $C_8H_9O_6N$, bisogna dedurre che nella reazione fra idrossilamina ed etere trimetilossicomenico si sia eliminata semplicemente una molecola di alcool metilico.

Scissione con acido solforico. Feci bollire per circa due ore gr. 0,5 di sostanza con 15 cc. di acido solforico al 20 % — raffreddato il liquido

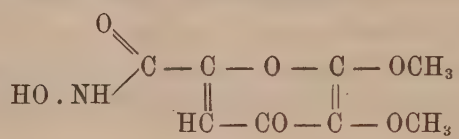
acido, si separarono dei bellissimi aghetti bianco splendenti che raccolsi su filtro e lavai con acqua. Il filtrato, fortemente alcalinizzato, riduce a freddo il liquido di Fehling e con nitroprussiato sodico dà la colorazione rosso-fucsina di Angeli (1) caratteristica per l'idrossilamina.

La sostanza solida separatasi dal liquido solforico fonde a 242°, non contiene azoto e con cloruro ferrico si colora in giallo. Essa ha tutti i caratteri dell'acido dimetossilpironcarbonico descritto da Peratoner e Castellana (2), infatti in una determinazione di ossimetile

gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,4733 di AgI corrispondenti a gr. 0,0624 di $\cdot OCH_3$

	Trovato	Calcolato per $HOOC\text{-}C_5HO_2\text{-}(OCH_3)_2$
$\cdot OCH_3$ %	30,52	31,00

Il prodotto formatosi per azione dell'idrossilamina sull'etere trimetilossicomenico è quindi senza dubbio un acido idrossammico cui spetta la costituzione



acido 2,3 dimetossilpiron 6. carbonidrossammico.

Sale di bario $(C_8H_8O_6N)_2Ba \cdot 2H_2O$. — Si ottiene neutralizzando esattamente con idrato di bario la soluzione acquosa un po' concentrata dell'acido. Ben presto si separano dal liquido dei piccolissimi aghi bianchi, riuniti in fiocchi voluminosi, che possono purificarsi per cristallizzazione dall'acqua. — Riscaldato su lamina di platino rigonfia producendo piccole esplosioni. Tenuto lungamente nel vuoto su acido solforico non perde in peso e riscaldato in istufa a 110-120° si altera.

I. Gr. 0,2250 di sostanza fornirono gr. 0,0865 di $BaSO_4$

II. Gr. 0,3402 di sostanza fornirono gr. 0,1300 di $BaSO_4$

	Trovato		Calcolato per $(C_8H_8O_6N)_2Ba \cdot 2H_2O$
	I	II	
Bario %	22,60	22,48	22,79

Benzilidrossilamina ed etere trimetilossicomenico.

Tanto a freddo che per prolungato riscaldamento a b. m. fra queste due sostanze non avviene alcuna notevole reazione ed ho potuto riottenere quasi

(1) Gazzetta, *23*-1-102.

(2) Loco cit.

tutto l'etere trimetilico impiegato insieme a piccole quantità di un olio resinoso.

Riscaldando invece in tubo chiuso a 150° circa 1 molecola di etere trimetilico con 1 molecola di benzilidrossilamina (1 mol. di cloridrato + 1 mol. di acetato o etilato sodico) sciolti in alcool assoluto, dopo 24 ore aprendo il tubo sfuggì un gas di odore disgustoso e, per svaporamento del liquido alcoolico colorato in bruno, ottenni una massa resinosa bruna dalla quale, per estrazione con ligroina, ricavai buona parte di etere trimetilico inalterato. Dal residuo arrivai a ricavare con acqua una quantità irrisoria (ero partito da quantità non indifferenti di etere trimetilico) di una sostanza solida azotata che con probabilità è il derivato benzilico del prodotto ossipiridonico da me atteso. Infatti riscaldata su lamina di platino rigonfia emanando odore benzilico e fatta bollire con acido cloridrico diluito dà una soluzione che, neutralizzata esattamente, dà colorazione rosso-brunastra con cloruro ferrico.

Tentando di fare avvenire la reazione a temperature più elevate (180-190° per 6-8 ore) la decomposizione del prodotto di partenza è intensissima. All'apertura dei tubi si svolsero quantità di gas molto considerevoli, ed accanto ad una grande quantità di resina bruna pastosa non si riesce a ricavare che tracce di un prodotto solido che nemmeno si presta a saggi qualitativi.

Chimica. — *Sopra gli ammino e diazopirroli* (1). Nota di Francesco Angelico, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

In una Nota precedente (2) che riguarda l'azione dell'idrossilammina sui nitrosopirroli ho fatto rilevare che, mentre dai nitrosopirroli sostituiti con radicali alifatici si passa facilmente alle triossime od a loro derivati, nel caso in cui i sostituenti sono residui aromatici la stabilità dell'anello pirrolico aumenta col crescere di tali residui tanto che, nel nitrosotrifenilpirrolo l'anello rimane intatto e l'idrossilammina agisce soltanto da riducente, trasformandolo in amminotrifenilpirrolo, che rappresenta il primo amminopirrolo libero che finora si conosca.

Il prof. Ciamician (3), molti anni or sono, riducendo il β-nitropirrilmetilchetone riuscì ad ottenere, sotto forma di cloridrato, l'amminocomposto corrispondente, ma non gli fu possibile avere la base libera, giacchè questa immediatamente si resinifica.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Questi Rendiconti, V. XIV, 1° sem., pag. 699.

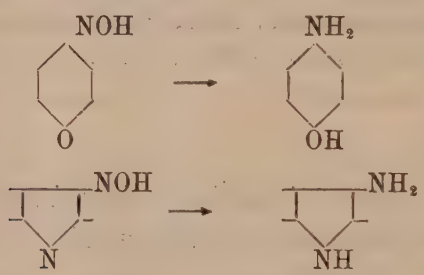
(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. V. XV, pag. 315.

Ora siccome l'idrossilammina reagisce in questo modo, soltanto nel caso del nitrosotrifenilpirrolo, a me interessava di trovare un metodo che permettesse di arrivare, per altra via, allo stesso amminocomposto e che possibilmente fosse di applicazione generale.

Per tal ragione, basandomi sul fatto che dal nitrosofenilindolo per azione dei riducenti si passa all'amminofenilindolo,

ho sottoposto allo stesso trattamento il nitrosotrifenilpirrolo. In tal modo ottenni con ottimo rendimento l'amminotrifenilpirrolo identico a quello ottenuto per azione dell'idrossilammina; tale metodo si può estendere al nitrosodifenilpirrolo.

Questa reazione che permette di trasformare *un pirrolo nell'amminoderivato corrispondente*, rende sempre più evidente l'analogia di comportamento esistente tra fenoli e pirroli, come meglio risulta dagli schemi:



Alla soluzione alcoolica del nitrosotrifenilpirrolo si aggiunge polvere di zinco e poscia, scaldando a b. m. vi si fa sgocciolare acido acetico diluito con alcool. In tal modo il liquido, dapprima bruno, si scolora ed assume una bella fluorescenza violetta, si filtra rapidamente e per raffreddamento si separa l'*amminotrifenilpirrolo* quasi bianco; basta cristallizzarlo un paio di volte dal benzolo per averlo puro; si presenta in aghi incolori che fondono con decomposizione a 183-184°.

gr. 0,1542 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 751 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2$
N	9,02	9,03

Operando nella stessa maniera si prepara l'*amminodifenilpirrolo* che purificato anch'esso dal benzolo si ha in squamette splendenti colorate lievemente in giallognolo e che fondono a 187-188°.

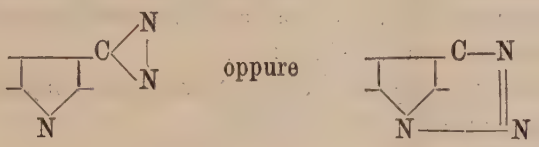
gr. 0,1404 di sostanza diedero cc. 14,9 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 742 mm. (corretta);

» 0,1904 di sostanza fornirono gr. 0,1114 di H_2O e gr. 0,5733 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2$
C	81,88	—	82,00
H	6,44	—	6,00
N	—	12,20	11,96

Rispetto all'acido nitroso si comportano analogamente a quanto era stato trovato nello scorso anno dal prof. Angeli [1] per il caso degli amminoindoli; si ottengono cioè sostanze della forma:



Infatti per tale trattamento si arriva ai *diazopirroli* finora sconosciuti che al pari del diazofenilindolo mostrano un comportamento del tutto diverso dai diazocomposti finora noti; sono così stabili da rimanere inalterati anche all'azione dell'acido solforico concentrato.

L'esistenza di tali derivati diazoici porta una conferma alle vedute teoriche esposte dal prof. Angeli [2] molti anni or sono, riguardo alla proprietà che hanno certi aggruppamenti di imprimere all'amminogruppo la facoltà di fornire diazocomposti.

I diazopirroli sciolti in etere per azione dell'acido cloridrico gassoso danno i rispettivi cloridrati che sono anch'essi stabilissimi. Alla soluzione dell'amminotrifenilpirrolo in acido acetico si aggiunge la quantità teorica di nitrito sodico, sciolto in pochissima acqua, raffreddando con ghiaccio; si neutralizza con soluzione di carbonato sodico e così si separa il diazocomposto.

Il *diazotrifenilpirrolo* cristallizzato da poco benzolo o dall'alcool si ottiene in bellissimi aghi splendenti colorati in rosso bruno che fondono decomponendosi a 158-159°.

gr. 0,1906 di sostanza diedero gr. 0,0825 di H_2O e gr. 0,5728 di C_2O;

» 0,0985 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 737 mm. (corretta).

In 100 parti:

(1) Angeli e D'Angelo. Questi Rendiconti, V. XIII, 1° sem., pag. 258.

(2) Angeli, Gazzetta chimica, XXIII (6), 245.

	Trovato		Calcolato per $C_{22}H_{15}N_3$
C	81,96	—	82,24
H	4,80	—	4,64
N	—	12,82	13,08

Il cloridrato si presenta in polvere giallognola; si decompone verso 160°.

gr. 0,1566 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 750 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{15}N_3 . HCl$
N	11,70	11,72

Il *diazodifenilpirrolo*, che si ottiene nella stessa maniera, purificato dal benzolo si presenta anch'esso in grossi aghi del medesimo colore, che fondono con decomposizione a 122-123°:

gr. 0,1620 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 747 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3$
N	16,85	17,08

Il diazodifenilpirrolo fornisce anche un cloridrato che si ha pure in polvere giallognola; si decompone verso 173° però la deficienza del materiale non mi permise di analizzarlo.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesiopropile sul piperonal* (1). Nota di Efisio Mameli e di Ezio Alagna, presentata dal Socio E. Paternò.

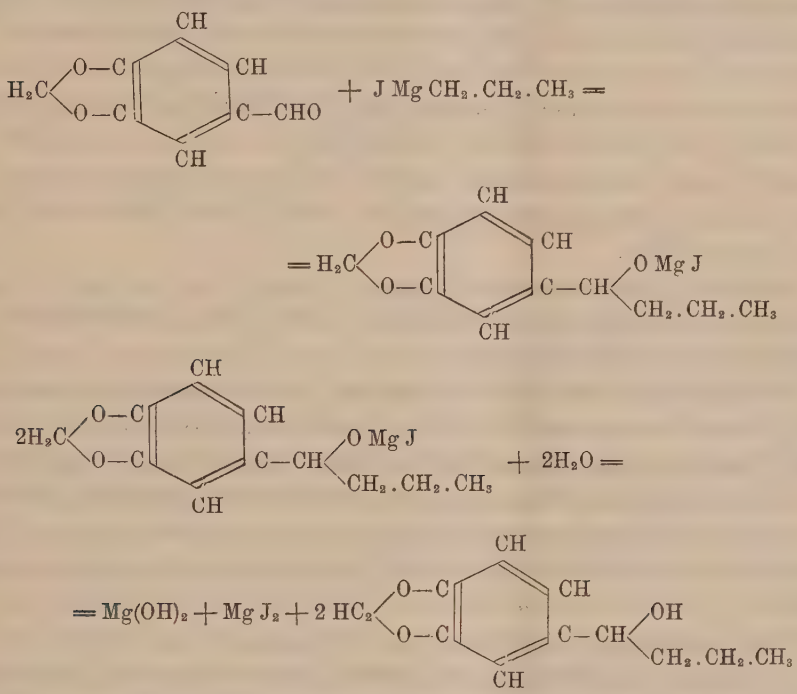
Le precedenti ricerche di uno di noi sull'azione dell'ioduro di magnesiometile e di magnesioetile sull'aldeide piperonilica (2) avevano dimostrato l'importanza di questo studio, sia per le diverse sostanze nuove ottenute, come per la interessante via aperta alla sintesi di alcuni prodotti naturali. Tali ricerche avevano inoltre permesso di dare, per la prima volta, dimostrazione diretta di talune formule di costituzione e avevano condotto anche alla esatta interpretazione del comportamento del piperonal nella reazione generale dei composti organo-magnesiaci.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(2) Gazz. chim. ital., 1904, *34*, I, 358; II, 170, 409, Atti Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717; II, 315, 611.

Abbiamo perciò creduto opportuno di estendere lo studio all'azione dell'ioduro di magnesioproprile sul piperonal, per continuare a svolgere, con metodo sistematico, questo ciclo di reazioni analoghe. Siamo così arrivati alla preparazione di diversi prodotti non ancora conosciuti, nei quali è notevole l'analogia delle proprietà e del comportamento con i termini omologhi inferiori ottenuti nelle precedenti reazioni.

Il primo prodotto che si ottiene facendo agire la soluzione eterea di piperonal su quella di ioduro di magnesiopropile e poi l'acqua, è l'alcool propilpiperonilico:



Da quest'alcool, oltre l'acetilderivato, hanno origine gli altri prodotti, che descriviamo nella presente Nota.

Così, per azione del calore, esso perde una molecola di acqua, dando l'idrocarburo non saturo corrispondente, il piperonilbutilene:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3$$

il quale, come il suo omologo inferiore, è un liquido odoroso, che ha lo stesso profumo del safrolo. Questo idrocarburo non saturo ci fornì col trinitrofenolo un picrato e col bromo un bibromoderivato. Per riduzione con alcool e sodio, diede inoltre l'idrocarburo saturo corrispondente, il piperonilbutane:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

Per ossidazione dell'alcool propilpiperonilico, abbiamo ottenuto il chetone corrispondente:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$$

del quale preparammo facilmente l'ossima e il semicarbazone.

Parte sperimentale.

La reazione generale fu eseguita facendo cadere sopra la soluzione in etere anidro dell'ioduro di magnesiopropile, previamente preparata, la soluzione eterea del piperonal. Ogni goccia dell'aldeide che cade provoca la formazione nell'etere di un precipitato paglierino, che si scioglie finchè non sia consumato un terzo circa del piperonal, mentre con l'aggiunta di nuova aldeide la soluzione di questo precipitato diventa più lenta. Dopo circa un giorno di riposo, si trattò il contenuto del pallone, che aveva reazione alcalina, con molto ghiaccio e contemporaneamente con acido solforico diluito, sino a debole reazione acida.

Separato lo stato acquoso dall'etereo, il primo venne distillato a vapore d'acqua e il liquido venne saturato con cloruro di sodio e quindi estratto con etere; ma senza alcun risultato.

La parte eterea, ottenuta dalla reazione, venne purificata dall'eccesso di acido, trattandola con soluzione di bicarbonato sodico, indi con soluzione satura di bisolfito sodico, allo scopo di asportare l'eccesso di piperonal, che non aveva preso parte alla reazione. Quando il bisolfito non provocava più alcun precipitato, si trattava ancora la soluzione eterea con bicarbonato sodico, indi si separava, si asciugava su cloruro di calcio e si distillava per scacciare l'etere.

Nelle preparazioni, che abbiamo avuto occasione di fare, abbiamo notato che la quantità di piperonal, che si combina subito è quasi i $^2/_3$ della quantità molecolare. Usando quindi per ogni molecola di ioduro, mezza molecola o poco più di piperonal, si ottiene una soluzione eterea, esente di aldeide inalterata, col vantaggio così di poter tralasciare il trattamento con bisolfito sodico, rendendo la reazione più semplice e più breve e permettendo di aver subito un prodotto puro.

Il residuo oleoso giallo, ottenuto dopo aver scacciato a b. m. l'eccesso di etere, veniva quindi distillato a pressione ridotta. Si nota subito, nella canna del refrigerante, la condensazione di goccioline di acqua, dovute alla disidratazione dell'alcool, che si trasforma così in idrocarburo non saturo. Questa formazione di acqua, già palese nella prima distillazione, cresce nelle successive, in modo che, per quante precauzioni si prendano, non si può ottenere mai l'alcool perfettamente puro, ma sempre più o meno mescolato con idrocarburo. La decomposizione viene confermata anche dalla tempera-

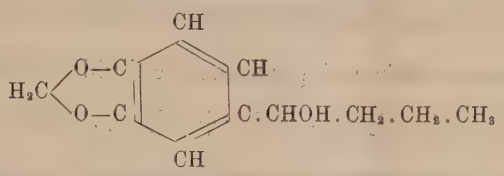
tura di ebollizione e infatti, mentre nella prima distillazione, la maggior parte del prodotto passa a 170-173°, alla pressione di 20 mm., nelle successive distillazioni questa temperatura si va abbassando sino a 164-166°, che è la temperatura di distillazione dell'idrocarburo non saturo.

In ogni distillazione rimane nel pallone un residuo denso gelatinoso, che non distilla anche elevando la temperatura ed è insolubile nei solventi. Esso contiene forse prodotti di polimerizzazione dell'idrocarburo, ma non venne studiato.

Il comportamento del bromuro di magnesiopropile, che abbiamo usato qualche volta in sostituzione dell'ioduro, ha dato gli stessi risultati di questo.

Alcool propilpiperonilico.

(3.4 metilen-3.4 diossifenil- 1 butan- 1^1 ol).



Quest'alcool è, come abbiamo detto, il prodotto diretto della reazione fra piperonal e ioduro di magnesiopropile, nelle condizioni che già abbiamo descritto. Se si tenta d'isolarlo, purificando per distillazione, sia a pressione ordinaria, che a pressione ridotta, il residuo oleoso, rimasto nella soluzione eterea, ottenuta dalla reazione generale, si ha un liquido che passa a 170-173°, a 20 mm. di Hg, ma che ha in parte subìto una parziale disidratazione.

Perciò è preferibile evitare qualunque operazione da farsi in questo residuo e prepararlo in maniera che esso contenga l'alcool privo di ogni impurità. A questo scopo, nella reazione generale, si fa reagire, come abbiamo accennato, per una molecola di ioduro di magnesiopropile, solo mezza molecola di piperonal; si decompone con ghiaccio e acido solforico diluito, si lava rapidamente con carbonato sodico, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla lentamente l'eccesso di etere, evitando così il trattamento con bisolfito sodico.

Il residuo oleoso giallo-paglierino, ottenuto da questa distillazione, fu messo per varî giorni su paraffina, in essiccatore, nel vuoto, per scacciare le ultime traccie di etere e si ebbe così un prodotto abbastanza puro, come dimostra la seguente combustione:

Sostanza gr. 0,2554 : H_2O gr. 0,1792, CO_2 gr. 0,6370.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_3$
C	68,02	68,00
H	7,84	7,27

L'alcool propilpiperonilico si ossida facilmente con miscela cromica per dare il chetone corrispondente. Lo descriveremo più avanti, insieme all'acetil-

derivato, ottenuto per azione dell'anidride acetica. Più difficilmente si combina con cloruro di benzoile o con acido benzoico, per cui non fu possibile separare il benzoilderivato, per quanto si sieno tentate diverse condizioni di esperimento.

Se si fa passare nella soluzione eterea dell'alcool piperonilico mantenuta immersa in miscela frigorifera, una corrente di acido cloridrico secco, questo viene facilmente assorbito. Il prodotto così ottenuto venne, dopo un certo riposo, versato in ghiaccio, per liberarlo dall'acido cloridrico; la parte eterea separata venne distillata, prima a b. m. per scacciare l'eccesso di etere, e poi a pressione ridotta, ove si ebbe un grande sviluppo di acido cloridrico e rimase nel pallone un corpo che aveva i caratteri del piperonilbutilene.

Questo poteva provenire da una decomposizione del cloridrato formatosi:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHCl . CH_2 . CH_2 . CH_3 = CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3 + HCl$$

o dalla disidratazione dell'alcool per azione dell'acido cloridrico:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_3 = H_2O + CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3$$

Non abbiamo potuto ottenere questo cloridrato nemmeno operando in condizioni più blande, facendo agire cioè la soluzione eterea di acido cloridrico sulla soluzione eterea dell' alcool propilpiperonilico e lasciandole a lungo in contatto. Distillando poi lentamente l'eccesso di etere, si ha sviluppo di HCl e rimane un residuo oleoso, che ha tutti i caratteri del piperonilbutilene, per cui pare che, anche in questo caso, il cloroderivato formatosi si sia decomposto, o che l'acido cloridrico abbia agito da disidratante sull'alcool.

Acetilderivato.

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH (O . CO . CH_3) . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

Si ottiene scaldando l'alcool propilpiperonilico con un leggero eccesso di anidride acetica, in presenza di una piccola quantità di acetato sodico fuso. Per la decomponibilità dell'alcool, non si può portare la miscela all'ebollizione; è sufficiente del resto riscaldarla a b. m. per un paio d'ore. Dopo raffreddamento, si aggiunge acqua e si ha così un olio, che viene lavato, prima con acqua, poi con idrato sodico diluito. L'olio separato viene asciugato su cloruro di calcio; distillato a 25 mm. di pressione passa a 197-198°.

Quest'olio è incoloro, limpido, con odore leggermente acetico, insolubile in acqua, solubile in alcool. Non scolora l'acqua di bromo.

La combustione ha dato le cifre volute per l'acetilderivato: infatti da gr. 0,2660 di sostanza si ebbero gr. 0,1728 di H_2O e gr. 0,6436 di CO_2.

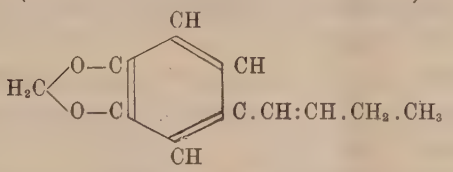
	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{16}O_4$
C	65,99	66,07
H	7,26	6,13

Mescolandolo con quantità equimolecolari di potassa, in soluzione alcoolica, dà, all'atto della mescolanza, odore di etere acetico. Dopo un'ora di ebollizione a ricadere, questa soluzione viene allungata con acqua, con che precipita un olio incoloro. Nella parte acquosa, abbiamo constatato la presenza dell'acido acetico, per le sue reazioni. L'olio precipitato fu separato e, dopo esser stato asciugato, venne distillato, ma durante la distillazione si scisse in acqua e in un liquido che, come l'idrocarburo non saturo, che descriveremo in seguito - il piperonilbutilene - aveva l'odore del safrolo e decolorava l'acqua di bromo.

La scissione in acqua e piperonilbutilene ci dimostrava la presenza dell'alcool piperonilico, proveniente dalla saponificazione del suo acetilderivato.

Piperonilbutilene.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1¹ butene).



Come abbiamo detto precedentemente, questo idrocarburo si ottiene distillando, anche a pressione ridotta, l'alcool propilpiperonilico, il quale perde una molecola d'acqua e dà l'idrocarburo non saturo, come fanno in genere gli alcool secondari.

Alla pressione di 25 mm. di Hg. distilla a 164-166°, e a pressione ordinaria a 258°-259°.

È un olio incoloro, che però, col riposo alla luce, acquista un debole colore paglierino, ma non si polimerizza neanche dopo un periodo di cinque o sei mesi. Ha odore grato e persistente, del tutto simile al profumo acuto del safrolo e dell'isosafrolo, di cui ha anche l'aspetto e il comportamento. Ha reazione neutra al tornasole, sia solo che sospeso in acqua, con la quale non si mescola. È solubile in alcool, in etere e in benzina in tutte le proporzioni; la ligroina e l'etere di petrolio non lo precipitano dalla soluzione benzenica. È distillabile al vapore d'acqua. La sua densità a 15° è = 1,0964.

I. Gr. 0,3376 di idrocarburo distillato a pr. ord. diedero gr. 0,2106 di H_2O e gr. 0,9250 di CO_2.

II. Gr. 0,1957 di idrocarburo, ottenuto per distillazione dell'alcool a pr. ridotta, diedero gr. 0,1264 di H_2O e gr. 0,5410 di CO_2.

	Trovato %		Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2$
	I	II	
C	74,73	75,00	74,96
H	6,98	7,22	6,87

Abbiamo eseguito inoltre la determinazione crioscopica in benzina e abbiamo ottenuto le seguenti cifre:

C_6H_6	Sostanza	C	Δ	Peso molecolare	
				Trovato	Calcolato
gr. 7,3746	0,0556	0,754	0,246	150,19	174
	0,1358	1,841	0,565	159,06	

Il piperonilbutilene riduce rapidamente il permangato potassico, assorbe l'acido bromidrico e il bromo e si combina con l'acido picrico, dando dei derivati, che descriveremo subito, insieme all'idrocarburo saturo, ottenuto per riduzione.

Picrato del piperonilbutilene.

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH_2 . CH_2 . CH_3 \quad . \quad C_6H_2 (NO_2)_3 . OH .$$

Se alla soluzione alcoolica incolora di piperonilbutilene si aggiunge la soluzione alcoolica gialla del trinitrofenolo, la miscela si colora istantaneamente in rosso vivo.

Per evaporazione di questa soluzione alcoolica, si ottiene il picrato dell'idrocarburo, cristallizzato in magnifici prismi, talvolta molto grandi, color rosso-ciliegia. Cristallizzati più volte dall'alcool, danno p. f. = 67°.

Gr. 0,2213 diedero 20 cmc. di N, a 22° e 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{15}O_3N_3$
N	10,74	10,39

Nel vuoto, questo picrato si decompone, dando un nuovo composto giallo canarino, con p. f. molto più alto di quello del picrato e di quello dell'acido picrico. Di questo prodotto di decomposizione, di cui per il momento non abbiamo avuto campo di stabilire la natura, ci riserviamo di continuare lo studio.

Piperonilbutane.

(3.4 metilene-3.4 diossifenil- 1 butane).

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$$

Questo idrocarburo venne ottenuto per riduzione del piperonilbutilene con alcool e sodio.

L'idrocarburo non saturo venne sospeso in alcool assoluto e a questa soluzione si andò a poco a poco aggiungendo del sodio in piccoli pezzi. Dapprima la reazione avviene a freddo ed è abbastanza vivace; in seguito però si modera e infine è necessario riscaldare a ricadere, perchè gli ultimi pezzi di sodio possano sciogliersi. Dopo raffreddamento, si tratta la massa, che si è rappresa, con acqua, si estrae con etere e la soluzione eterea viene distillata

a b. m., per scacciare l'eccesso di etere. Il residuo oleoso ottenuto si sbatte rapidamente con permanganato potassico, per asportare le tracce di idrocarburo non saturo che fosse potuto rimanere inalterato; poi viene asciugato con cloruro di calcio e distillato più volte frazionatamente a pressione ordinaria.

Si ottiene un olio incoloro, p. e. 246-250°; di odore grato, simile a quello del piperonilbutilene.

Sostanza gr. 0,2852 : H_2O gr. 0,1960, CO_2 gr. 0,7766.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2$
C	74,26	74,11
H	6,68	7,91

È da notarsi che il punto di ebollizione di questo idrocarburo è di pochi gradi minore del punto di ebollizione dell'idrocarburo da cui deriva, analogamente a quanto avviene nei due omologhi inferiori, come si vede nel seguente specchietto:

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH_2$ piperoniletilene, p. e. 223-225°	$CH_3 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_3$ piperoniletane, p. e. 212-213°
$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_3$ isosafrolo o piperonilpropilene, p. e. 247°	$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ diidroisosafrolo, p. e. 228°
$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3$ piperonilbutilene, p. e. 257-259°	$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ piperonilbutane, p. e. 246-250°

Piperonilbibromobutane.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- $1^{1,2}$ bibromobutane).

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHBr . CHBr . CH_2 . CH_3$.

Se si tratta il piperonilbutilene con acqua di bromo, questa viene decolorata presto e in gran quantità, mentre l'idrocarburo si va sempre più ispessendo per divenire, con l'aggiunta di nuova acqua di bromo, pastoso e poi quasi solido, assorbendo in tutto una quantità molto maggiore di quella corrispondente a due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo. Il prodotto così ottenuto si presta molto male alla purificazione e non lo abbiamo ancora studiato. Probabilmente si tratta di un tri- o tetrabromo derivato.

Per ottenere il bibromo derivato, è necessario invece operare con le quantità calcolate e agire in soluzione cloroformica o meglio eterea, avendo cura di raffreddare esternamente il vaso con miscela frigorifica. Dopo aver aggiunto due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo e aver sbattutto a lungo, si asporta il lieve eccesso eventuale di bromo, con soluzione di anidride solforosa, dopo di che si lava con acqua rapidamente e la soluzione eterea si pone su cloruro di calcio.

Questo metodo di preparazione, simile a quello usato da Wallach e Pond (1) per il composto analogo dell'omologo inferiore, ci ha condotto a un prodotto liquido, come è appunto il bibromoderivato dell'isosafrolo.

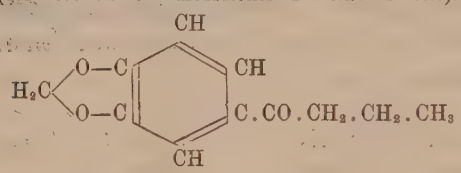
Scacciando l'eccesso di etere a b. m., si ha un olio scuro, che si decompone alla distillazione, anche a pressione ridotta e che, lasciato per molto tempo a sè, si rapprende in una pasta cristallina, solubilissima in benzina, da cui però non cristallizza.

Gr. 0,2011 di olio diedero gr. 0,2129 di AgBr.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2Br_2$
Br	45,05	47,59

Piperonilpropilchetone.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1 butan- 1¹ one).



Questo chetone venne ottenuto per ossidazione dell'alcool propilpiperonilico con la miscela di Beckman.

Quando a questa miscela si aggiunge lentamente l'alcool, si ha sviluppo di calore, che viene moderato col raffreddamento. Dopo aver aggiunto tutto l'alcool, si completa la reazione riscaldando qualche minuto a 60°. Questa soluzione viene estratta con etere e la soluzione eterea, separata e asciugata, lascia, per distillazione dell'eccesso di etere, un residuo oleoso che cristallizza ben presto in una massa bianco-sporca, che è appunto costituita dal chetone impuro.

Migliore rendimento, unito al vantaggio di avere subito un prodotto più puro, si ha se la miscela in cui si è eseguita l'ossidazione viene distillata direttamente al vapore d'acqua. Distillano allora lentamente delle goccioline oleose leggermente gialle, che, con un buon raffreddamento, si rapprendono nella stessa canna del refrigerante, sotto forma cristallina.

Il piperonilpropilchetone è bianco, con lieve odore speciale, solubilissimo in etere, in benzina e in alcool, meno in ligroina e in acido acetico. Cristallizza dall'alcool e dall'etere di petrolio, p. f. = 47°.

Gr. 0,2453 di sostanza diedero gr. 0,1440 di H_2O e gr. 0,6201 di CO_2.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_3$
C	68,94	68,72
H	5,56	6,25

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, 2715.

Con l'idrossilamina e la semicarbazide, il piperonilpropilchetone si combina facilmente, dando i prodotti corrispondenti, che descriviamo in seguito.

Abbiamo cercato di preparare anche il fenilidrazone e, per quanto ci siamo posti in svariate condizioni, non si potè riuscire a ottenere un prodotto stabile. Infatti, sia per azione diretta del chetone sulla fenilidrazina, sia operando in soluzione acetica o alcoolica a freddo o a caldo, abbiamo ottenuto sempre un corpo resinoso, che non solidifica col raffreddamento e che si decompone profondamente alla distillazione.

Abbiamo eseguito anche qualche tentativo per avere il cloridrato di questo idrazone, trattando il prodotto ottenuto dalla fenildrazina con acido cloridrico in soluzione alcoolica. Per evaporazione si separa così una massa scura, in cui vi è qualche indizio di cristallizzazione, ma che finora non ci ha fornito alcun prodotto ben definito.

La difficoltà che presenta la formazione del fenilidrazone di questo chetone, si spiega ricordando i caratteri dei fenilidrazoni degli omologhi inferiori. Infatti quello dell'acetopiperone è facilmente decomponibile (1) e quello del propiopiperone all'aria (2) si resinifica. Col crescere della complessità molecolare di questa serie di chetoni omologhi cresce quindi la instabilità dei loro fenilidrazoni, portando così dei nuovi esempi alla serie di quei chetoni, che, mentre danno facilmente l'ossima, non si combinano, o si combinano difficilmente con la fenilidrazina (3).

Ossima del piperonilpropilchetone.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C (: NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Si pongono a ricadere, per un'ora, quantità equimolecolari di piperonilpropilchetone, di cloridrato di idrossilamina e di idrato potassico, in soluzione acquoso-alcoolica concentrata.

Dopo raffreddamento si tratta con acqua, che fa precipitare l'ossima, sotto forma di sostanza bianca, che viene separata. Il filtrato dà ancora una piccola quantità di questa sostanza, se in esso si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica.

L'ossima è pochissimo solubile in acqua, più in etere, in benzina e in alcool. Da quest'ultimo solvente venne cristallizzata varie volte e diede p. f. = 75°.

Gr. 0,3624 di sostanza fornirono cmc. 22,7 di N; t.° 20°, press. 748 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N$
N	7,05	6,78

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1901, *34*, 1471.
(2) Gazz. chim. ital., *22*, II, 482.
(3) Gazz. chim. ital., *21*, II, 478.

Semicarbazone del piperonilpropilchetone.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C (: N . NH . CO . NH_2) . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Abbiamo ottenuto facilmente questo semicarbazone mescolando quantità equimolecolari del piperonilpropilchetone, cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio in soluzione acquoso-alcoolica.

Dopo un tempo variabile da poche ore a una giornata, nel seno di questa soluzione si separa una sostanza bianca cristallina, che è il semicarbazone quasi puro.

Separato e cristallizzato da una miscela di acqua e alcool in parti eguali, si ottiene in belle cristallizzazioni di piccoli aghi riuniti a ciuffi p. f. = 193-194°.

Gr. 0,1864 diedero 28 cm^3. di N, a 23° e 760° mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_{12}H_{15}N_3O_3$
N	16,93	16,90.

Fisiologia. — *Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan* (1). Nota del dott. A. Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

Per studiare l'azione dell'anidride carbonica sui sintomi di malessere prodotti nell'orang-utan colla rarefazione dell'aria atmosferica, mi sono servito dello stesso metodo che ho adoperato per studiare l'azione dell'ossigeno e che ho descritto nella Nota precedente. Nel preparare le miscele d'aria da sperimentare, non aggiungevo solo dell'anidride carbonica all'aria atmosferica pura, ma anche una certa quantità di ossigeno, precedentemente calcolata, in modo che il percento di questo gas nell'aria artificiale fosse possibilmente normale. Nelle prime esperienze l'aria artificiale conteneva poca anidride carbonica, perchè volevo determinare quale era la percentuale necessaria per agire sui sintomi di malessere, nelle altre esperienze aumentai gradatamente il contenuto di CO_2 per vedere l'influenza che aveva la concentrazione di questo gas sugli stessi sintomi di malessere.

Le esperienze sono segnate con numeri progressivi dal 6 al 10 essendo esse una continuazione di quelle descritte nella Nota precedente.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino.

6ª ESPERIENZA.

La miscela nel gasometro contiene $O_2 = 21{,}01\ \%$ $CO_2 = 5{,}76\ \%$.

Ore	Pressione	
16,5′.	744mm	Metto l'orang-utan sotto alla campana ed incomincio la rarefazione.
» 12′.	584	Sta benissimo, fa i giuochi col termometro, respiro 20 al minuto primo, molto superficiale.
» 13.	564	Si interessa di ciò che facciamo, respiro 22 al m′.
» 16′.	524	L'aspetto sembra meno allegro, respiro 26 al m′ sempre molto superficiale.
» 20′.	444	Ha una fisonomia più triste, respiro 28 al m′.
» 21′.	424	Ci guarda con occhi malinconici, respiro 30 al m′.
» 23′.	384	Il respiro diventa più profondo, si può contare bene perchè trasmette movimenti a tutto il corpo; frequenza 36 al m′.
» 26′.	344	Diventa ancor più triste, l'occhio è meno vivo e quasi immobile; respiro 36 al m′. Si mette a sedere curvando il tronco in avanti e appoggiando il capo alla campana.
» 27′.	324	Il respiro è molto profondo, l'orang-utan è assopito.
» 28′.	314	L'aspetto è divenuto molto sofferente, il respiro è irregolare, ora più frequente ora meno, l'espirazione avviene in più tempi; socchiude gli occhi.
» 29′.	»	Dorme, il respiro è molto dispnoico, 28 al m′.
» 31′.	»	È sempre nelle stesse gravi condizioni; respiro 28 al m′.
» 32′.	»	Faccio passare la miscela del gasometro.
» 33′.	»	Continua a dormire; respiro ancor più profondo: 36.
» 34′.	»	Apre momentaneamente gli occhi, è molto sofferente.
» 35′.	»	Sempre nelle stesse condizioni, respiro 32 al m′.
» 38′.	»	Non migliora, respiro 36 al m′.
» 39′.	Ritorno alla pressione normale.	

In questa esperienza l'orang-utan ha presentato sintomi di malessere quando la pressione era scesa a 314mm di mercurio e la tensione parziale dell'ossigeno diminuita da 155,49 a 63,53mm di Hg. Respirando la miscela col 5,76 % di CO_2 i sintomi di malessere non sono migliorati; questa percentuale di anidride carbonica si è mostrata inefficace sul sonno e sui fenomeni di depressione muscolare; solo il respiro è divenuto più regolare, ma molto più frequente e profondo.

Per brevità, non riferirò dettagliatamente l'esperienza 7ª, in cui pure una percentuale del 5,69 % di CO_2 e 20,89 % di ossigeno si è mostrata inefficace, sebbene abbia avuto gli stessi effetti sulla respirazione. Rarefacendo l'aria atmosferica, la frequenza del respiro era divenuta sempre maggiore, da 20 atti al minuto salì alla pressione di 344mm a 36 atti al minuto, poi aumentando ancora la rarefazione il respiro divenne tanto irregolare che non si potè più contare, vi erano dei momenti di maggiore e minore frequenza, degli atti respiratorî molto profondi ed altri molto superficiali, talora si avevano delle pause di parecchi secondi e l'espirazione spesso si compiva in più tempi come nella respirazione intercisa. Non potei osservare però

una respirazione regolarmente periodica. Quando l'orang-utan respirò la miscela col 5,69 % di CO_2 il respiro divenne subito più regolare, più frequente e profondo, i sintomi di malessere cionondimeno persistettero e nemmeno migliorarono.

8ª ESPERIENZA.

La miscela del gasometro contiene 20,85 % di ossigeno e 8,31 % di anidr. carbonica.

Ore	Pressione	
9,14′.	744mm	Incomincio la rarefazione, l'orang-utan è sotto alla campana e mangia dei fichi e delle castagne.
28′.	404	Mangia sempre con appetito e sta bene, non si può contare il respiro perchè nel mangiare si muove sempre.
29′.	384	Tralascia improvvisamente di mangiare, sputa fuori quello che tiene in bocca e assume un aspetto triste.
30′.	364	Diventa anche più triste, appoggia il capo alla campana; ora si può contare bene il respiro che è di 26 atti al minuto.
31′.	344	È sonnolento, il respiro diventa più profondo, frequenza 30.
32′.	324	È sofferente, fa fatica a respirare e non si interessa più di nulla; chiude gli occhi, ha sonno, ma non può dormire.
33′.	»	Si sveglia improvvisamente e piange.
34′.	»	Si addormenta, respiro dispnoico e irregolare, frequenza 26 al m′.
35′.	»	Faccio passare l'aria del gasometro.
36′.	»	Si sveglia, il respiro è divenuto più profondo ma regolare, l'aspetto è molto menò sofferente.
38′.	»	Sta bene, il respiro è molto frequente (40 al m′), ha una paresi al piede destro che non può muovere, con la mano cerca muoverlo.
40′.	»	Ha un aspetto normale, ora può muovere anche il piede, frequenza del respiro 44 al m′.
41′.	»	Aumento la rarefazione.
43′.	294	Sta sempre bene, l'occhio è vivo, respiro 40 al m′.
44′.	274	Assume un aspetto triste, s'appoggia alla campana, respiro 38 al m′.
45′.	264	Chiude gli occhi e s'addormenta, la respirazione è molto dispnoica e irregolare (30 al m′).

Quando si sono manifestati i sintomi di malessere alla pressione di 324mm la tensione parziale dell'ossigeno era di 67,716mm di Hg, quella dell'anidride carbonica zero, contenendone l'aria atmosferica pura soltanto 0,20 %. Respirando l'aria della miscela ed innalzandosi la tensione dell'anidride carbonica a 26,92mm di Hg mentre quella dell'ossigeno rimase pressapoco invariata a 67,55mm di Hg, i sintomi di malessere scomparvero e l'orang-utan potè sopportare bene una rarefazione maggiore; solo alla pressione di 264mm ricomparvero i sintomi di malessere. La tensione parziale dell'ossigeno non è più che di 55mm, quella dell'anidride carbonica è 21,93mm di Hg.

9ª ESPERIENZA.

La miscela contiene: CO_2 12,2 % O_2 20,1 %.

Ore	Pressione	
14,52′.	740mm	Metto l'orang-utan sotto alla campana pneumatica e incomincio la rarefazione. Temperatura 15°.
58′.	620	L'orang-utan sbadiglia, l'aspetto è ancora normale; respiro 20 al m′.
15,00′.	560	Sta sempre bene, solo sbadiglia ripetutamente.
1′.	500	Nessun fenomeno di malessere; raccoglie il grasso che è sui bordi della campana.
2′.	440	Incominciano i primi effetti dell'aria rarefatta, l'animale appoggia il capo contro alla campana, la fisonomia si fa meno espressiva; respiro 26.
3′.	360	È divenuto indifferente a ciò che succede intorno a lui, rimane immobile curvo in avanti, ha lo sguardo triste e malinconico.
4′.	320	È molto depresso, solleva un braccio ma questo gli ricade como paretico, non ha più la forza di tener retto il capo che lascia cadere in avanti, le palpebre incominciano a socchiudersi, è sonnolento, respiro 28.
5′.	300	È assai sofferente, mastica, allunga le labbra, fa dei movimenti colla bocca, sembra abbia la nausea, s'addormenta.
7′.	»	Dorme. Percuotendo contro alla campana si sveglia, ma subito si riaddormenta. Il respiro è profondo (24-25 al m′).
4′.	»	Dorme ancora. Metto in comunicazione la campana pneumatica col gasometro.
10′.	»	Dorme ancora, la respirazione è più frequente (36 atti al m′).
12′.	»	Si sveglia, cambia posizione, l'aspetto è molto meno sofferente, raccoglie il grasso aderente al bordo della campana e lo mangia.
20′.	»	È sempre sveglio, l'aspetto è normale, solo il respiro è molto frequente (30 al m′).
21′.	»	Aumento la rarefazione.
22′.	280	L'orang-utan è sveglio e sta bene; il respiro è meno profondo (25 al m′).
23′.	260	Incomincia di nuovo ad avere un aspetto triste.
24′.	250	È sonnolento, socchiude gli occhi, respiro 28 al m′.
25′.	240	Dorme.

In questa esperienza l'orang-utan si è addormentato ed è diventato sofferente alla pressione di 300mm con una tensione parziale dell'ossigeno di 62,7mm di Hg, il suo stato però migliora dopo tre minnti che la ventilazione della campana avviene coll'aria del miscuglio contenente il 12,2 % di CO_2 e il 20,1 % di O_2. È occorso maggior tempo in questa esperienza prima di vedere gli effetti dell'anidride carbonica, perchè avendo usato una campana più grande, maggiore era l'aria da ricambiare e soltanto dopo tre minuti il CO_2 si trovava nell'aria inspirata dall'orang-utan in una percentuale tale da agire sul sonno. L'azione dell'anidride carbonica si rende primieramente evidente sul centro respiratorio, il respiro infatti aumenta in frequenza da 25 a 36 atti al m′ e solo più tardi vediamo l'orang-utan svegliarsi e assumere un aspetto normale. In tutte le esperienze fatte coll'anidride carbo-

nica ho riscontrato sempre questo fatto, ma quanto più forte è la tensione parziale dell'anidride carbonica, tanto minore è il tempo che intercede fra la reazione del centro respiratorio e la scomparsa del sonno e degli altri sintomi di depressione.

Quando dopo dieci minuti tutta l'aria della campana è stata sostituita con quella del miscuglio, l'orang-utan è ritornato normale, solo il ritmo respiratorio è sempre più frequente; la rarefazione può essere aumentata oltre 300^{mm} e soltanto quando il barometro segna 240^{mm} l'orang-utan ritorna sonnolento e finisce per addormentarsi. La tensione parziale dell'ossigeno non è che di 48,24^{mm} di Hg, ma la tensione parziale dell'anidride carbonica è ancora alta, è 29,28^{mm} di Hg, corrispondente alla pressione di 760^{mm} ad una percentuale di 3,85 %.

10ª ESPERIENZA.

9,15′.	736^{mm}	Metto l'orang-utan sotto alla campana ed incomincio la rarefazione. Respiro 20 al m′.
58′.	426	Non si risente ancora della rarefazione; respiro 24 al m′.
10,05′.	356	Incomincia ad avere un aspetto un po' malinconico; respiro 28 al m′.
06′.	336	Si manifesta la prostrazione muscolare, s'appoggia alla campana col capo; è sonnolento.
07′.	316	Si addormenta, il respiro è profondo e irregolare.
08′.	»	L'aspetto è sofferente, il respiro dispnoico (20 al m′).
12′.	»	Dorme sempre, percuotendo contro alla campana, si sveglia, apre gli occhi poi ricomincia subito a dormire.
14′.	»	Dorme, respiro sempre dispnoico (24 al m′).
15′.	»	Faccio passare l'aria della miscela; dopo 20 m″ il respiro incomincia ad aumentare in profondità divenendo contemporaneamente più frequente e regolare; dopo 30 m″ apre gli occhi e si sveglia.
16′.	»	Alza il capo, ha un aspetto meno sofferente; respiro 30.
18′.	»	È sveglio, si interessa di ciò che facciamo, ha un aspetto normale, respiro 32.
21′.	»	Sta bene, solo il respiro è sempre frequente (36 al m′).
22′.	»	Faccio aumentare la rarefazione.
24′.	276	Ha sempre l'aspetto normale, respiro 36.
26′.	236	Tiene il capo sollevato, ha l'occhio vivo, respiro 34.
27′.	226	Sta ancora bene, respiro 36 al m′.
28′.	216	Si appoggia alla campana, respiro 40 al m′.
29′.	206	Diventa sonnolento, poi s'addormenta.
30′.	»	È sofferente, respiro irregolare.

L'orang-utan si è addormentato alla pressione di 316^{mm} con una tensione parziale dell'ossigeno di 66,04^{mm} di Hg, respirando la miscela con 21,1 % di O_2 e 15,64 % di CO_2; si è addormentato invece alla pressione di 206^{mm} con una tensione parziale dell'ossigeno di 43,46^{mm} di Hg e dell'anidride carbonica di 32,21^{mm} di Hg. Il respiro alla pressione di 316^{mm} è divenuto più frequente del normale, la frequenza aumenta ancora quando

l'orang-utan respira la miscela e continua a crescere, diminuendo la pressione, sebbene diminuisca anche la tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno.

Tavola IIª.

Num. dell'esp.	Composizione dell'aria inspirata		Tensione parziale		Pressione in mm. di Hg	Altezza in m. corrispondente	Stato dell'animale
	per °/₀ O_2	per °/₀ CO_2	dell' O_2	del CO_2			
6	20,9	0,2	155,49		744		
	»	»	63,53		304	7,307	sta male
	21,01	5,76	63,87	17,51	»	»	sta male
7	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	68,08		321	6,873	sta male
	20,89	5,69	67,05	18,26	»	»	sta male
8	20,9	0,2	155,29		744		
	»	»	67,71		324	6,799	sta male
	20,85	8,31	67,55	26,92	»	»	sta bene
	»	»	55,04	21,93	264	8,432	sta male
9	20,9	0,2	154,66		740		
	»	»	62,7		300	7,413	sta male
	20,10	12,20	60,3	36,60	»	»	sta bene
	»	»	48,26	29,28	240	9,192	sta male
10	20,9	0,2	153,82		736		
	»	»	66,04		316	6,998	sta male
	21,10	15,64	66,67	49,42	»	»	sta bene
	»	»	43,46	32,21	206	10,411	sta male

Dalle esperienze descritte in questa Nota e riassunte nella tav. II, risulta che quando l'anidride carbonica nell'aria inspirata arriva ad una certa percentuale può, come l'ossigeno, agire sui sintomi di malessere e permettere all'animale di sopportare rarefazioni maggiori. Le percentuali del 5,69 °/₀ e del 5,76 °/₀ e a maggior ragione quelle ancor più basse, si sono mostrate inefficaci, invece un miglioramento del malessere si ottenne coll'8,31 °/₀. Questo miglioramento è divenuto ancor più evidente aumentando la percentuale del CO_2 nell'aria inspirata. Coll'8,31 °/₀ di CO_2 l'orang-utan arrivò alla pressione di 264^{mm} di Hg, senza presentare alcun sintomo di malessere; col 12,2 °/₀ questi si manifestarono alla pressione di 240^{mm} e col 15,64 °/₀ alla pressione di 206^{mm}. Poichè la percentuale dell'ossigeno era pressapoco la stessa in tutte queste miscele più o meno ricche di anidride carbonica,

mentre che la pressione colla quale si manifestavano i sintomi di malessere era tanto più bassa, quanto maggiore era il contenuto di anidride carbonica, ne risulta che la tensione parziale dell'ossigeno nell'aria inspirata, nel momento in cui ricompariva il malessere, era tanto più piccola quanto più grande era quella dell'anidride carbonica. Coll'8,31 % di CO_2 vediamo che l'orang-utan incomincia a stare male quando la tensione parziale dell'O_2 è 55,04^{mm} di Hg, col 12,2 % di CO_2 la tensione parziale dell'ossigeno scende a 48,24^{mm} di Hg ed in fine col 15,64 % di CO_2 diminuisce a 43,46^{mm} di Hg. Questa è un'altra prova che i sintomi di malessere che si manifestano coll'aria atmosferica non dipendono solo dalla deficiente tensione parziale dell'ossigeno, perchè aggiungendo all'aria inspirata dell'anidride carbonica, la tensione parziale dell'ossigeno può senza nocumento diminuire ancora di molto. Le rarefazioni che può sopportare l'orang-utan respirando un'aria ricca di CO_2 rimangono però inferiori di quelle che sopporta l'animale, con l'aria sovraossigenata, col 68,08 % di O_2 la pressione minima fu di 126^{mm} mentre col 15 % di CO_2 fu solo di 206^{mm}.

Ho sperimentato anche con dosi maggiori del 15 % di anidride carbonica, ma la troppo forte reazione respiratoria che si produceva nell'orang-utan ne mascherava l'azione benefica.

Abbiamo veduto nelle esperienze coll'aria più o meno ricca di ossigeno, descritte nella Nota precedente, che la tensione parziale dell'ossigeno nel momento nel quale ricompaiono i sintomi di malessere non è costante, ma tanto più alta quanto maggiore è il percento in ossigeno nell'aria inspirata; altrettanto osserviamo nelle esperienze coll'anidride carbonica: in queste la tensione parziale del CO_2 quando l'orang-utan torna a stare male è tanto più alta quanto più ricca era l'aria inspirata di CO_2. Coll'8,31 % di CO_2 i sintomi di malessere si manifestano quando la tensione parziale del CO_2 nell'aria inspirata è di 21,93^{mm} di Hg; col 12,2 % di CO_2 quando la tensione parziale è ancora di 32,21^{mm} di Hg. Sembra adunque che quanto maggiore è la rarefazione, tanto più forte deve essere la tensione parziale dell'anidride carbonica per agire sull'organismo in modo utile.

Quasi tutti i fisiologi sono concordi nell'ammettere che per effetto della diminuita pressione aumenti la quantità di anidride carbonica eliminata dai polmoni nell'unità di tempo. Questo fatto fu dimostrato tanto sull'uomo che sugli animali, sia nelle rarefazioni sperimentali colla campana pneumatica, sia nelle ascensioni aereostatiche e in quelle sulle alte montagne. Pare che a questo aumento nella eliminazione di CO_2 non corrisponda un uguale aumento nella produzione, per cui l'organismo si impoverirebbe d'anidride carbonica e si avrebbe quello stato chiamato dal Mosso col nome di Acapnia. Come prova di ciò, recentemente il Galeotti avrebbe dimostrato che sulla vetta del Monte Rosa v'è un aumento dell'alcalinità del sangue. In base a questi fatti Mosso crede che i sintomi di malessere e in generale tutti gli

accidenti prodotti dalle depressioni barometriche non molto forti dipendano da questo impoverimento dell'organismo in anidride carbonica piuttosto che dalla mancanza d'ossigeno.

In queste esperienze abbiamo veduto che l'anidride carbonica nell'aria inspirata ha evidentemente un'azione benefica, facendo scomparire i sintomi del malessere e permettendo all'animale di raggiungere rarefazioni maggiori che coll'aria pura; ma indipendentemente anche dalla sua qualità nell'aria inspirata, essa non può, come del resto era prevedibile, impedire che questi sintomi si manifestino quando la pressione scende oltre un certo limite.

Vedremo nella Nota successiva che importanza bisogna attribuire all'anidride carbonica e quanta all'ossigeno per ispiegare il malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria; ora possiamo formulare queste conclusioni:

1) *l'anidride carbonica esercita un'azione benefica sul malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria atmosferica;*

2) *quanto maggiore è la quantità di anidride carbonica, tanto piu grande è la resistenza dell'orang-utan alla rarefazione dell'aria;*

3) *l'anidride carbonica nell'aria inspirata non è sufficiente per impedire il manifestarsi del malessere oltre una certa rarefazione;*

4) *l'anidride carbonica non ha alcuna azione sul malessere quando la sua tensione parziale è solo di 18^{mm} di Hg.*

Fisiologia. — *Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale nell'uomo.* Studio e ricerche del prof. L. Tenchini e di P. Cavatorti (1). Nota preliminare presentata dal Socio B. Grassi.

Le scarse e discordi nozioni di anatomia normale che si hanno sulla ghiandola tiroide ci indussero a fare delle ricerche sull'argomento, le quali ne consentissero di riempire le lacune ed appianare i dispareri.

Ecco qui riassunto i risultati principali a cui fino ad ora pervenimmo, mentre ad altre indagini, su più vasta scala, stiamo attendendo.

1° Le variazioni morfologiche della ghiandola tiroide hanno molto probabilmente valore etnico, a seconda del predominio maggiore o minore del gozzo in determinate regioni.

2° Non il solo volume od il peso risentono di questo fattore, ma ne risentono pure alcune parti costitutive dell'organo, come per es., il lobo piramidale ecc.

3° Alla nascita la ghiandola presenta condizioni morfologiche pressochè costanti dovunque.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Normale della R. Università di Parma, luglio 1905.

4° Nello sviluppo attraverso le età essa segue una parabola di incremento, di stato e di decremento, la quale nei diversi paesi si mantiene costante quanto alla forma della grafica, variando invece quanto ai valori che essa rappresenta.

5° Dal complesso dei fatti raccolti è facile pensare ad una funzione più o meno energica dell'organo nelle diverse regioni dove più o meno domina il gozzo.

Chimica biologica. — *I telluriti e seleniti come rivelatori d'inquinamenti batterici.* Nota riassuntiva di B. Gosio, presentata dal Socio A. Mosso.

Dopo le mie Note già presentate a questa R. Accademia nelle tornate del 24 aprile (1) e 15 maggio 1904 (2) proseguii ed estesi le ricerche e le esperienze sulla parte pratica dell'argomento.

I risultati ottenuti mi permettono di poter formulare queste conclusioni:

I telluriti e seleniti alcalini possono funzionare come buoni indici della vita batterica, venendo scomposti dai microrganismi e trasformati in prodotti di riduzione colorati, di cui le cellule vive si pigmentano. I telluriti determinano un precipitato nero ed i seleniti un precipitato rosso.

La maggior garanzia d'attendibilità è offerta dai telluriti, sia perchè sono più stabili, sia perchè più percettibile ed esente da equivoci ne è la reazione colorata. Sovratutto risponde bene il tellurito potassico.

Affinchè questa sostanza chimica (l'Indicatore) sia in grado di esercitare con sicurezza la sua funzione rivelatrice d'un inquinamento, è necessario, che i germi causa di quest'ultimo, possano svilupparsi bene, o, se già sviluppati, siano capaci di attivo ricambio materiale. Se si tratta di sole forme sporali, a cui manchino le condizioni di sviluppo, o in generale se trattasi di una vita latente, il tellurito, senza speciali artificî, si mostra inattivo o per lo meno incerto.

La sensibilità della reazione biotellurica o bioselenica è in ragione diretta della quantità del reattivo chimico e di quella dei microrganismi, che vi possono vivere a contatto. In quest'ultima condizione è implicita la circostanza, che la dose del composto non superi i limiti di tolleranza dei batteri.

Detta sensibilità è ad ogni modo molto cospicua per parte del composto chimico, da potersi ottenere reazioni evidentissime con dosi certamente ben sopportate dai germi.

(1) B. Gosio, *Sulla decomposizione di sali di tellurio per opera dei microrganismi.*
(2) Id., *Sulla decomposizione di sali di selenio per opera dei microrganismi.*

Favoriscono le reazioni in parola tutti gli elementi propizi allo sviluppo ed all'attività biologica dei germi; le ostacolano tutte le cause contrarie. Così gli antisettici contraddicono la funzione dei detti indicatori.

I terreni di coltura sono variamente propizi al fenomeno reattivo: nel brodo nutritivo e nel latte si ha la massima opportunità di constatarlo: in taluni terreni ricchi di speciali albumine, come il siero, la funzione dell'indice stenta alquanto a palesarsi. In ogni modo sempre è da attendersi un risultato, che può corrispondere alle pratiche esigenze.

L'aggiunta di zuccheri assimilabili dai batteri sensibilizza notevolmente la reazione biotellurica, sia col creare un terreno più favorevole di sviluppo ai germi, sia col dar luogo a speciali prodotti fermentativi, che loro agevolano il compito di ridurre i sali di tellurio. Le dosi consigliabili di zucchero (saccarosio) oscillerebbero da gr. 0,5 ad 1 gr. per 100.

I batteri attaccano il tellurito potassico con diversa energia: da un massimo offerto ad es. dallo staffilococco piogene aureo si va ad un minimo offerto ad es. dal B. del tetano. In generale però, salvo rare eccezioni, i varî microrganismi rispondono alla legge, per cui il tellurito, scomponendosi in loro contatto con fenomeni praticamente ben apprezzabili, ne rivela all'occhio i processi vitali.

Il massimo effetto della reazione biotellurica, come accusatrice di vita batterica, si ha per gli inquinamenti volgari, quando cioè i comuni germi del pulviscolo atmosferico prendono sviluppo in simbiosi. Il tellurito potassico è pertanto in special modo adatto a rivelare simili inquinamenti volgari.

Corpi batterici morti possono in condizioni ordinarie rimanere a contatto del tellurito potassico senza decomporlo in modo apprezzabile. Se il contatto si fa durare per molti giorni, alcuni germi (ad es. il b. del tifo) possono tingersi leggermente in grigio cenere. Altri invece (es. b. pestoso, b. colerigeno) apparirebbero ciò malgrado inerti (1).

Senza escludere la probabilità di altre svariate applicazioni, il tellurito potassico risulta singolarmente adatto ad invigilare sulla sterilità di liquidi destinati ad iniezioni ipodermiche, quando questi liquidi sono favorevoli alla vita dei microbi. I casi più importanti sono due: quello dei sieri terapeutici e quello dei così detti vaccini morti. Nel caso dei sieri, la tellurizzazione è in grado d'avvertirci, se vi fu un inquinamento; nel caso dei vaccini morti (Ferran), oltre che un inquinamento permette di riconoscere, se i batteri, che servirono alla preparazione del vaccino, sono realmente tutti uccisi.

Il segno praticamente apprezzabile, in base al quale il medico può fare le suddette ricognizioni, consiste nella comparsa di nubecole nerastre in seno

(1) Reazioni, che avvenissero dopo mesi di contatto non hanno importanza pratica, nè contro indicano l'uso dell'indicatore. Anzi potrebbero forse riuscire vantaggiose per appalesare la poca freschezza di taluni preparati commerciali.

ai liquidi, su cui si invigila. Liquidi, in cui non v'ha traccia d'annerimento sarebbero adunque da ritenersi sterili anche se fossero torbidi.

La funzione rivelatrice dell'indice richiede per solito un tempo variabile da 2 a 7 giorni. Essa è favorita da tutte le condizioni propizie alla vita ed allo sviluppo dei microrganismi in genere.

Mercè l'impiego del tellurito, come indice microbiologico, il controllo di sterilità può esercitarsi sulle singole dosi poste in commercio: invece colle pratiche attualmente seguite non è, a rigore, possibile rispondere che del solo campione su cui cade l'esame.

I summentovati materiali d'iniezione non subiscono per la presenza dell'indicatore alcuna apprezzabile modifica nelle loro proprietà essenziali.

Il tellurito potassico potrebbe riuscire dannoso, quando venisse somministrato a dosi considerevoli. Ma per il suo ufficio d'indice biologico occorrono quantità così piccole, da poter in genere contare sulla sua pratica innocuità. Rassicurano al riguardo i seguenti dati di fatto:

a) che il sale reagisce con molta evidenza ad una diluizione dell'1:100000, 1:200000 ed anche oltre;

b) che negli animali d'esperimento (scimie, cani, conigli adulti, cavie adulte) l'innesto di 5-10 cmc. della soluzione 1:25000 produce fenomeni locali dileguantisi in pochi giorni;

c) che i preparati d'uso ipodermico s'impiegano d'ordinario in volumi relativamente ristretti (1). In tutti i modi per quanto concerne l'estesa applicazione all'uomo, l'esperienza deve insegnare quale sia la diluizione più acconcia dell'indicatore nei vari materiali d'innesto.

Il tellurito potassico nei comuni substrati, a cui si aggiunga come indicatore, mantiene per mesi inalterate le sue proprietà chimiche; quindi si può contare a lungo sulla sua potenzialità rivelatrice d'eventuali inquinamenti, che tardassero ad estrinsecarsi.

Equivoci sulla funzione dell'indicatore (reazioni asettiche) potrebbero derivare da condizioni chimiche o fisiche, per le quali il tellurito abbia a scomporsi e dar luogo a fenomeni paragonabili nel risultato a quelli, che si verificano per l'intervento dei batteri (presenza di sostanze chimiche molto avide di ossigeno, riscaldamento ad elevate temperature, vuoto pneumatico ecc.). Siccome però queste condizioni in pratica sono ben lungi dal verificarsi, o possono evitarsi, il tellurito potassico, di fronte agli scopi pratici, a cui deve per solito rispondere, non può temere di siffatti equivoci; esso mantiene pertanto il suo valore di indice microbiologico.

Il contributo, che mi pare emerga da queste conclusioni, è — sinteticamente inteso — relativo ad un più esatto mezzo di ricognizione dei mi-

(1) In alcuni casi tutto si riduce ad 1-2 cmc., come ad es. nel vaccino antipestoso e nei sieri di valore molto elevato.

crorganismi vivi e degli inquinamenti, di cui essi possono essere causa. Nello stesso modo, che nei comuni preparati batteriologici si consiglia una colorazione, che permetta una più sicura diagnosi e differenziazione di elementi facili a confondersi con estranee parvenze, così dalle mie ricerche risulta un metodo (trattamento con tellurito potassico), che col colorire i germi solo quando sono vivi, avverte in pratica dei pericoli, che eventualmente da essi potrebbero derivare.

A questa Nota riassuntiva terrà dietro una dettagliata pubblicazione sull'argomento.

Patologia. — *Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente* (1). Nota del dott. L. Panichi, presentata dal Socio G. Tizzoni.

Stabilito per le mie ricerche (2) che durante l'infezione latente sperimentale lo pneumococco viene trasmesso dal padre al figlio; e confermato da me, come già precedenti osservatori avevano potuto constatare (durante l'infezione acuta, però) che uguale trasmissione batterica si verifica dalla madre al figlio; ne veniva qual conseguenza necessaria la ricerca della trasmissione ereditaria dell'immunità dai genitori vaccinati alla prole. A questo riguardo, *a priori*, si poteva pensare che i fatti osservabili fossero da riportarsi più ad un effetto della presenza del germe nel figlio, anzichè ad un prodotto ereditario trasportato come tale dalla nascita; vale a dire che l'immunità invece di essere ereditaria, congenita, passiva, fosse acquisita e reattiva per una reazione del figlio di fronte al germe sopportato: o per lo meno che si verificassero tutte e due le forme di immunità, magari con la prevalenza dell'una o dell'altra.

Le osservazioni che ho potuto fare in proposito, per quanto non ancora complete, mi paiono meritevoli di essere ricordate già fino da ora, rilevando alcuni fatti che reputo degni di considerazione.

Per l'influenza tra genitori e prole dovevano essere considerate le seguenti combinazioni:

1° figlio nato da madre immune e padre normale;
2° figlio nato da madre normale e padre immune;
3° figlio nato da madre e padre immuni.

L'immunità poi nella prole doveva essere esaminata tanto per il potere di resistenza dimostrabile nel figlio per un'infezione procuratagli, quasi per ripetere una iniezione di prova, quanto per le proprietà antipneumoniche del

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Patologia generale di Bologna.
(2) Panichi, V. questi Rendiconti pag. 107.

siero di sangue dello stesso figlio. Per questi ultimi saggi la ricerca doveva essere fatta sia sull'animale, cui venisse iniettato il siero ricavato dal figlio, sia in vitro.

Riferisco secondo l'ordine su esposto le osservazioni che posseggo.

A tre conigli nati il 10 dicembre 1904 da madre vaccinata e da padre normale, alla età di 4-5 mesi, dopo un regolare sviluppo (tranne che nei primi mesi l'accrescimento del peso corporeo si mantenne un po' al di sotto della norma; rappresentatami da quella osservabile in altri conigli ben nutriti, sebbene tutti egualmente trattati per cibo e condizione d'ambiente) si inietta sotto cute cc. 0,1 di virus Fiankel in brodo speciale, che uccide il controllo in 60^h.

I tre figli in questione muoiono fra le 20^h e le 36^h con le note anatomopatologiche caratteristiche (emorragie nell'intestino, polmoni); solo uno dimostrò peritonite fibrinosa che può considerarsi come processo morboso attenuato, perchè rappresenta un certo grado di resistenza alla diffusione che il virus trovò nell'organismo; come avviene appunto per l'uomo, meno sensibile in paragone col coniglio al virus pneumococcico: fu appunto questo figlio che sopravvisse più degli altri (36^h).

Per la nessuna resistenza riferibile ad immunità congenita ereditata o ad azione dello pneumococco che i figli ospitavano dopo la nascita, non si tentano le prove in vitro e sull'animale col siero di sangue di questa prole. Ma per quanto il risultato sia negativo in tale esperienza, non può avere il suo giusto valore se non si considera la limitatissima immunità conferita alla madre, la quale prima della gravidanza che ci interessa aveva avuto solo virus pneumonico nella vaccinazione fondamentale e quasi 9 mesi prima dell'accoppiamento; per di più durante tale lungo periodo di tempo aveva già partorito altra volta e si sa quale perdita nell'immunità possa subire l'individuo per il fatto della gestazione e dell'allattamento.

Il siero infatti della stessa madre (separatosi da un saggio di sangue preso il 28 novembre 1904) iniettato in circolo ad un coniglio contemporaneamente ad una dose di virus che uccide il controllo in 12^h e nella proporzione dell'1 $^0/_{00}$ ne ritarda solo la morte fino alla 30^a ora.

Considerati questi fattori, se si giustifica la mancante immunità nella prole, si aggiunge ancora interesse alla circostanza che in siffatte condizioni abbia potuto effettuarsi il passaggio dello pneumococco dalla madre al figlio.

A riprova della importanza che ha il grado dell'immunità conferita ai genitori per gli effetti sulla prole, ci servono le osservazioni seguenti.

Un figlio nato da madre normale e padre immune e precisamente un figlio (grigio) di cui ho riferito nella seconda osservazione (1), sviluppato bene, al termine quasi del 5° mese di età (26 marzo 1905) riceve in circolo una

(1) V. Nota precedente.

dose di virus pneumonico che uccide il controllo in 43^h: ne ammala con febbre, diarrea, con diminuzione di peso e ne muore in 69^h. Alla necroscopia macroscopicamente si trova, oltre il tumore di milza, emorragia nel connettivo retroperitoneale in vicinanza dei reni e dell'utero; coccidiosi antica del fegato e l'utero carico di giovani feti. Per queste due ultime condizioni, che devono aver senza dubbio contribuito a diminuire la resistenza della coniglia; per le limitate lesioni anatomopatologiche (almeno per quanto concede un giudizio su reperto macroscopico); per il ritardo nella morte verificatosi su quella del controllo sorgeva legittimo il sospetto che attenuando il virus si sarebbe potuta rendere più manifesta l'immunità, già apprezzabile in minimo grado nell'esperimento riferito, magari con grave malattia del soggetto in prova. In questa supposizione non si tralasciava, per altro, di considerare che il calcolo per quanto giustificabile poteva essere annullato dalle conseguenze di una ineguale trasmissione dell'eredità dai genitori alla prole.

Ecco quanto osservai in un altro figlio della medesima covata.

Ai 10 aprile 1905 si inietta sotto cute cc. 0,1 di virus Fränkel in brodo speciale che dà la morte del controllo in 60^h. Il figlio giovane di 5 mesi circa, dal mantello bianco, *risente elevazione di temperatura* già dopo 12^h, che raggiunge successivamente al quarto giorno 41° e torna normale al settimo dì: *comincia a presentare* infiltrazione locale al terzo giorno con accrescimento del processo essudativo fino alla formazione di una massa cotennosa su tutto il treno posteriore (l'iniezione fu fatta sul dorso); *diminuisce progressivamente* nel peso fino a perderne quasi un quinto. Dopo questa grave malattia, durata per più di venti giorni, l'animale riacquista in peso e vivacità, tornando nello stato di salute.

Il terzo figlio, grigio, della stessa covata, sopravvive all'infezione per tre giorni e mezzo: mentre il controllo muore in 66^h.

Non viene provata la resistenza del quarto figlio, nero, perchè rimane incinta per opera di un fratello e partorisce due piccoli.

Lo stesso coniglio padre che ha trasmesso una certa resistenza ai figli, di cui si è fatto ora ricordo, accoppiato di nuovo con altra coniglia normale, (osserv. III v. Nota I) quando erano trascorsi 5 mesi dall'ultima iniezione vaccinante (mentre all'epoca del primo accoppiamento [osserv. II v. Nota I] n'era trascorso poco più di uno) genera dei figli i quali anche in tempo non lontano dalla nascita (a 4 mesi di età) non resistono alla iniezione di prova e muoiono in 20^h-36^h per virus deposto nel sottocutaneo quando il controllo muore in 66^h. Aggiungo subito che il padre mentre, prima di aver generato i figli i quali dimostrarono una certa resistenza ereditaria, forniva un siero capace di salvare kg. 1 di coniglio alla dose di cc. 0,5 $^0/_{00}$ contro virus rapidamente mortale; invece, dopo la procreazione dei figli i quali dimostrarono maggiore ricettività per il virus pneumococcico, dava un siero che pure alla

dose di cc. 1 °/₀₀ ritardava solo di 3 giorni la morte del coniglio su controllo morto in 14h.

Con questi fatti ultimi riferiti viene provato il rapporto diretto fra immunitá posseduta dal genitore e quella trasmessa ai figli; e viene pure luminosamente dimostrato che anche un soggetto il quale ha raggiunto un elevato grado di immunizzazione la perde coll'andare del tempo se viene abbandonato a se stesso, senza sopportare ulteriori iniezioni di virus.

I dati riferiti dimostrano che se non viene conferita dal padre al figlio attraverso la madre normale una vera immunità quale si richiede per le prove di laboratorio, si trasmette almeno un certo grado di resistenza, che può avere altissimo significato pratico quando si consideri che in condizioni naturali la malattia è prodotta da quantità piccole di virus, incomparabilmente più piccole e meno attive di quelle che noi usiamo nei nostri esperimenti.

Non mi intrattengo per ora su osservazioni raccolte intorno alla resistenza di figli nati da genitori entrambi immuni, perchè non sono decisive, disponendo di conigli a debole vaccinazione; e per la stessa ragione tralascio quelle che riguardano l'immunità passiva, diretta, per trasfusione conferibile ad altro animale con siero di figli procreati da genitori aventi lo pneumococco in circolo.

***

Le attività biologiche che può acquistare il siero di sangue di un animale per vaccinazione accidentale o artificiale, oltre al potere antitossico, si riferiscono alla capacità *di agglutinare* i germi stessi che servirono per il trattamento del soggetto fornitore del siero, alla capacità *di produrre precipitati* nel liquido di coltura residuante dopo la filtrazione della coltura stessa attraverso candela.

Nel presente studio, prima di ricercare questi poteri nel siero di sangue della prole volli accertarmi se il siero dei singoli genitori dimostrasse e in quale grado proprietà agglutinanti e precipitanti: la ricerca, pure nei valori minimi, ne fu negativa.

Ciò non ostante poteva sospettarsi ancora che nel figlio fosse rinvenibile il fenomeno non più per effetto ereditario, ma per attività propria in seguito alla presenza dello pneumococco nel suo organismo. Ma per quanto mi sia servito di materiale avuto dai figli più o meno giovani, per quanto abbia limitato la scala delle diluizioni, restringendo i rapporti di questa fino a 1:1, non ho notato mai la comparsa dell'agglutinazione sia che si esaminasse il fenomeno su coltura nascente sia su coltura già sviluppata. Egualmente negativa, a parità di ogni condizione nella esperienza, fu la ricerca delle precipitine. Mancò ogni risultato per queste prove in vitro tanto coi figli di madre o di padre immuni, quanto con quelli procreati da genitori entrambi immuni. Ora, sebbene limitato, un potere antitossico fu

messo in evidenza tanto per il siero della prole quanto per quello dei singoli genitori: quindi risulta un disaccordo tra la capacità di agglutinare i germi, di precipitare le sostanze del filtrato colturale e di neutralizzare in vivo la coltura.

Ma pel disaccordo che può esistere fra questi diversi poteri spero di riferire presto in un lavoro compiuto in collaborazione col prof. Tizzoni: intanto è già noto per le ricerche di Staübli (1) che nella vaccinazione delle cavie con il germe del tifo si verifica eguale disaccordo fra grado di contenuto in agglutinine e quantità di batteri iniettati.

Per i fatti da me or ora riferiti si deve ritenere, infine, che se il microbio trasmesso dai genitori al figlio non determina per la sua presenza in questo la produzione di proprietà agglutinanti e precipitanti, non sarà nemmeno capace di fare acquistare al siero della prole qualsiasi attività antitossica, di cui per altro la prole ha dimostrato di poter disporre; e che quindi il potere antitossico posseduto dal figlio è ereditato dai genitori.

***

Esposto quanto ho fino ad oggi osservato, le mie esperienze mi autorizzano ad affermare nel modo più assoluto che per l'eredità riguardante lo pneumococco latente nel coniglio:

1° la trasmissione del germe avviene dalla madre al figlio non solo, ma pure dal padre alla prole;

2° il padre trasmette al figlio un certo grado di resistenza;

3° tale grado di resistenza sta in rapporto diretto col grado di immunità posseduto dal genitore;

4° il figlio non possiede potere agglutinante, precipitante nel suo sangue, pur avendo il germe nel circolo sanguigno o quanto meno nel suo organismo.

***

Nello stato attuale delle mie ricerche non entro nella discussione che sorgerebbe per il raffronto dei miei risultati con quelli ottenuti da altri, abbiano essi considerato l'eredità materna o paterna (2), e con le teorie dominanti sull'eredità in genere di Weisman e di Darwin. Vi tornerò sopra quando

(1) Staübli C., *Ueber die Bildung der Typhusagglutinine und deren Uebergang von der Mutter auf die Descendenten,* Centralbl. f. Bakt. Bd. 36, 1904.

(2) Tizzoni e Centanni (*La trasmissione ereditaria da padre a figlio dell'immunità contro la rabbia,* Riforma medica, n. 9, 1893) fin dal 1893 riscontrarono « che il padre mediante lo sperma può trasmettere ai figli l'immunità acquisita contro la rabbia »: altrettanto constatarono Gley e Charrin (*Influences héréditaires expérimentales,* Ref. Baumgarten's Jahreb. 1893, pag. 286) contro il bac. piocianeo.

saranno a mia disposizione altre ricerche a cui mi obbligano *la circostanza* favorevole di poter spingere gli animali ad un'immunità elevata contro lo pneumococco e *l'importanza* dell'argomento.

Questo, per quanto trattato dallo Ziegler (1) fin dal 1886, per quanto dall' Ehrlich (2) e da altri abbia avuto illustrazione con fatti di grande importanza, pure rimane campo sempre aperto a interessanti indagini anche per argomenti già in parte investigati, come lo provano le ricerche recenti del Lustig (3) sull'abrina già presa in esame dallo stesso Ehrlich: per lo pneumococco è poi campo inesplorato.

***

Compiuta l'esposizione dei fatti da me raccolti fino ad ora sull'eredità pneumococcica nei conigli non posso trascurare di riferire alcune notizie sulla biologia del germe ripreso dal sangue dei figli.

Il microbio fu ricercato aspirando dalla vena marginale dell'orecchio, previo lavaggio della parte con benzina ed alcool, piccola quantità di sangue; quantità talora rappresentata solo da qualche goccia appena, sia perchè lo sviluppo dei germi, come si notò altrove (4) quasi si avvantaggia delle piccole anzichè delle grandi quantità di sangue, sia perchè talora la manovra riesciva difficile in rapporto alla esigua ampiezza del lume vasale nei giovani conigli (a 15 giorni di età).

La ricerca così precoce del germe era determinata da due circostanze; secondo l'una delle quali appariva evidente la facilità maggiore di aver positiva la coltura quanto più giovane era l'età del figlio, secondo l'altra mi proponeva di ovviare all'obbiezione sollevabile da quelli i quali avrebbero volentieri ammesso che lo pneumococco si ritrovasse nel figlio non perchè trasportato dalla nascita e acquistato durante la gestazione, ma perchè incorporato magari prestissimo dopo la nascita a causa di una predisposizione ereditaria per esserne attaccati o a causa del latte ingerito, che nelle coniglie immuni (come ho potuto anche io verificare) trasporta lo pneumococco. Sempre per ovviare a queste obbiezioni dirò che ho spinto l'indagine più in là

(1) Ziegler E. *Können erworbene pathologische Eigenschaften vererbt werden und wie enstehen erbliche Krankeiten und Missbildungen.* Beiträge z. path Anat. und Physiol. Bd I, 1886.

(2) Ehrlich P., *Ueber Immunität durch Vererbung und Säugung*, Zeitsch. f. Hyg. und Infect. Bd. XII, n. 2, 1892.

(3) Lustig A., *L'immunità acquisita contro i veleni può essere trasmessa dai genitori alla prole?* Rend. della R. Accad. dei Lincei, 1° sem. 1904, vol. XIII, fasc. 2°.

(4) Tizzoni e Panichi, *Sulla distruzione dello pneumococco del Fränkel nel sangue degli animali immunizzati e ipervaccinati.* Memorie della R. Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, t. I, 1904.

ancora dei primi giorni di vita della prole, riportandomi alla vita intrauterina: in una coniglia immune, rimasta fecondata da un maschio pur esso immune, negli ultimi tempi della gestazione venne praticata l'isterectomia addominale totale e i feti (che non respiravano ancora), tolti dall'utero aperto, furono lavati con abbondante acqua per allontanare le minime tracce del sangue materno. Così accuratamente detersa la superficie esterna, con ogni cautela di asepsi si asportò il cuore del feto e si mise in coltura in brodo al termostato: ebbene anche in questo caso si ebbe lo sviluppo dello pneumococco, già dopo 24 ore di permanenza nella stufa.

Egualmente positiva riuscì la coltura del germe ripreso dai feti estratti dall'utero di una coniglia normale fecondata da maschio immune.

La vegetazione del germe ripreso dai figli non fu sempre egualmente rapida, ma talora ritardò di 2-3-7 e più giorni: in genere il lento moltiplicarsi del microbio a me parve stesse in rapporto diretto colla età più avanzata del figlio e colla quantità maggiore del sangue messo in coltura; contrariamente a quanto si dice dal Roger (1).

L'aspetto del germe sviluppato fu diverso nei singoli casi, senza che me ne sia stato possibile sorprenderne le cause, e in accordo con quanto fu riferito sullo pneumococco circolare latente e a lungo nel sangue degli animali immunizzati (2): ora rigonfio, e quasi cocciforme, ora colle apparenze di gonococco; spesso a gruppi, più raramente a catene corte e lunghe. Pur variando così l'apparenza in qualche presa lo sviluppo del microbio corrispose a quello normale, con le tipiche forme a fiamma di candela; le quali per altro non mancarono mai anche nei casi in cui predominavano le varietà morfologiche sopra ricordate.

Queste d'altra parte vanno mano mano riducendosi in numero col progressivo rinforzo del germe fatto sviluppare sempre su nuovi terreni nutritivi o meglio fatto circolare in diversi animali (conigli). Nei primi di questi coll'aumento delle forme microbiche caratteristiche segue la comparsa di lunghe catene, occupanti magari più campi di microscopio e aggrovigliate; nei successivi passaggi sulle lunghe catene predominano le corte e infine prevalgono le coppie dalla forma speciale, fra cui gli elementi ancora rotondeggianti rappresentano l'eccezione.

Per rivirulentare il germe mi sono servito del topo (mus musculus albinus) e del coniglio: feci ricorso a quello per risparmio di materiale infettante più che per affrettare il conseguimento dello scopo nella considerazione che il topo, essendo più sensibile allo pneumococco, meglio corrispondesse per ridare virulenza al microbio. In questa pratica ho trovato giuste le osser-

(1) Roger G. H, *Les maladies infectieuses*, II, pag. 1218.
(2) Tizzoni e Panichi, l. c.

vazioni del Foà (1) il quale fin dal 1893 notò che lo pneumococco non si rivirulenta attraverso il topo più presto che nel coniglio, ed è ugualmente giusto che più attiva riesce l'iniezione nel cavo addominale o pleurico piuttostochè nel sottocutaneo. Mi sono servito del coniglio per riprodurre il quadro anatomopatologico dell'infezione pneumcoccica dall'essudato (giacchè io ho adoprato sempre la varietà edematogena) in **loco** alle emorragie degli organi interni.

A proposito poi del topo devo ricordare che iniettando la coltura indicabile come matrice (sangue ripreso dal figlio, e messo in brodo di composizione ordinaria) si ha la morte dell'animale con setticemia, ma con germi ancora in maggior numero tondeggianti e rigonfi.

Il potere patogeno di questa matrice è molto limitato: ne occorrono cc. 1-2 per produrre la morte del topolino in 6 giorni, circa.

Dall'animale appena morto asportava, colle maggiori cautele d'asepsi, il cuore e lo metteva in cc. 5-6 di brodo; quando poi la vegetazione del microbio era avvenuta mi serviva della stessa coltura per ripetere l'infezione in un altro soggetto: bastavano 2-3 passaggi in topo per avere la morte di questo in 12^h. Passando dal topo al coniglio si deve ripercorrere la stessa strada, vale a dire anche la coltura avuta dall'ultimo topo morto rapidamente non è capace di uccidere il coniglio di kg. 1 circa se non dopo qualche giorno (3-5-7 quando ne venga usata la quantità di c. c. 3-5-1 in brodo): si fa più presto se si adopera la coltura in sangue defibrinato di coniglio anzichè in brodo ordinario.

Le proprietà biologiche del germe appena ripreso dalla prole sono diverse da quelle che lo stesso germe dimostra quando ha riacquistato l'originaria virulenza; e per meglio riferirle le riporto nella tabella comparativa seguente, in modo sommario:

Germe virulentato.	Germe attenuato ripreso dalla prole.
Agar.	
Nasce con difficoltà e solo dopo 3 giorni con scarse colonie come goccioline piccolissime di rugiada, trasparenti, meglio distinguibili a luce diretta che alla riflessa: rotonde a margini netti, rifrangenti la luce, granulose.	Nasce dopo 24^h con colonie abbondanti, per lo più rotonde, talora confluenti in modo da formare patina lattescente, grigiastra a luce diretta, lattiginosa a luce riflessa.

(1) Foà P., *Sulla infezione da dipolococco lanceolato.* Archivio delle scienze mediche, vol. XVIII, 1893, pag. 384.

Gelatina.

Non nasce nemmeno dopo un mese.

Nasce con ritardo di 15-20 giorni con colonie più abbondanti in superficie e meno in profondità in modo da formare come un imbuto; rotondeggianti, granulose.

Latte.

Coagula dopo 48h.

Non coagula nemmeno dopo 23 giorni dall'innesto.

In breve, il germe della prole, dopo rivirulentato, si comporta come il campione che serve da anni per preparare le colture più attive nelle ricerche di laboratorio.

Chimica. — *Di alcuni sali doppî che i derivati jodilici* (1) *formano col cloruro e col bromuro di mercurio* (2). Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Molti sali doppî tra sostanze organiche ed i sali alogenati del mercurio furono descritti da varî autori, anzi recentemente alcuni hanno anche cercato di dare una spiegazione del fenomeno.

Qui riporto i primi risultati di alcune ricerche da me fatte nel gruppo dei derivati jodilici.

I sali su cui intendo riferire sono sali doppî del tipo

$$C_6H_5JO_2 + HgCl_2.$$

Questi sali si ottengono per diverse vie e cioè: *a*) sciogliendo a caldo in acqua il rispettivo jodilderivato e poi aggiungendovi il cloruro od il bro-

(1) Dovendo parlare in questa Nota di alcuni derivati jodurati aromatici, osservo come la nomenclatura da me adottata nei singoli casi sia la seguente:

C_6H_5J	jodobenzolo,
$C_6H_5JCl_2$	bicloruro di jodobenzolo,
C_6H_5JO	jodosobenzolo,
$C_6H_5JO_2$	jodilbenzolo.

Il nome di derivati jodilici o jodilderivati è stato proposto da Ortoleva (Gazz. chim. ital. 1900, II, 1), e mi sembra opportuno.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale nella R. Università di Bologna.

muro di mercurio; *b*) trattando il bicloruro di jodobenzolo con cloruro mercurico in soluzione acquosa; *c*) nel caso del jodilbenzolo, il sale col cloruro mercurico si può anche ottenere facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio.

Questi sali si presentano tutti in bellissimi cristalli aghiformi, variamente raggruppati: in generale si nota che quelli col cloruro mercurico sono meglio sviluppati, che non quelli col bromuro mercurico: questi d'ordinario si presentano in cristallini esilissimi e avvicinati fittamente in modo da simulare coi loro svariati intrecci certe muffe e raccolti su filtro hanno l'aspetto di bambagia. Tutti sono bianchissimi, alcuni hanno splendore argentino.

Sono abbastanza stabili all'azione del calore; non scoppiano per riscaldamento, come i rispettici jodilderivati che contengono, anzi la stabilità dei sali col bromuro di mercurio è forse maggiore che non quella dei sali col sublimato, tanto che se si può osservare annerimento tra i 200-300° per questi ultimi, si nota un semplice ingiallimento per quelli col bromuro.

Finora ho preparato i sali doppî dei seguenti derivati jodilici:

jodilbenzolo,
o-jodiltoluolo,
m-jodiltoluolo,
p-jodiltoluolo;

ed ho anche tentato la preparazione dei sali di parecchi altri jodilcomposti nell'intento di studiare l'influenza dei varî gruppi sostituenti sopra la proprietà di formare questi sali doppî.

Che i gruppi sostituenti, anche per quanto riguarda la loro diversa posizione rispetto al gruppo $-JO_2$, possano influire su detta proprietà, mi pare fuori dubbio pel fatto che, mentre il jodilbenzolo, il m- ed il p-jodiltoluolo, cristallizzano con una molecola di sale mercurico, l'o-jodiltoluolo invece mostra grande tendenza a formar sali con mezza molecola di cloruro o di bromuro mercurico, tanto che le prove fatte per ottenere sali con una molecola hanno dato finora risultati negativi.

Può a questo riguardo tornar utile lo studiare il comportamento dei tre jodilderivati dell'etilbenzolo.

Si aggiunga che tra gli altri jodilcomposti da me studiati, quelli che contengono alogeni in posizione *para* rispetto al gruppo $-JO_2$ non danno sali doppî. La ricerca venne fatta col p-clorojodilbenzolo, col p-bromojodilbenzolo, col p-jodojodilbenzolo: tutte queste sostanze si separano inalterate dalle loro soluzioni acquose sebbene in presenza di cloruro o bromuro mercurico.

Le ricerche tentate con jodilderivati contenenti altri gruppi sostituenti non poterono essere condotte a termine, causa la pochissima solubilità di dette sostanze.

Per la grande somigliaza di struttura che esiste fra i jodilderivati ed i nitroderivati aromatici

$$C_6H_5JO_2 \quad e \quad C_6H_5NO_2$$

volli vedere se pure questi ultimi fossero capaci di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio.

Le esperienze furono eseguite con varî nitroderivati e cioè col p-nitrotoluolo, m-cloronitrobenzolo, m-dinitrobenzolo, i quali essendo solidi alla temperatura ordinaria meglio si prestavano per questo genere di ricerche. Nel solo caso del p-nitrotoluolo e cloruro mercurico potei finora isolare dalla soluzione alcoolica una sostanza ben cristallizzata, abbastanza stabile, che all'analisi diede numeri concordanti abbastanza bene colla formola

$$CH_3 . C_6H_4 . NO_2 + HgCl_2 .$$

L'esistenza di questo sale doppio avvicina nel comportamento chimico (almeno per quanto riguarda tale proprietà di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio) le sostanze che contengono il gruppo $-JO_2$ a quelle contenenti il gruppo $-NO_2$.

La proprietà dei nitroderivati a formare sali doppî col cloruro mercurico, accertata per ora solo nel caso del p-nitrotoluolo, ha bisogno di essere studiata per altri composti dello stesso tipo ed il metodo da seguirsi in queste ricerche potrà variare. Anzi ho già intrapresi studî al riguardo e mi riservo di comunicare i risultati a tempo opportuno.

Preparai ancora il p-nitrojodilbenzolo per vedere se questa sostanza, la quale contiene contemporaneamente un gruppo $-NO_2$ ed un gruppo $-JO_2$, avesse formato un sale doppio con due molecole di cloruro mercurico. Purtroppo questo corpo è così poco solubile in acqua ed in solventi che si prestino al caso, che non potei giungere ad alcun risultato soddisfacente. Il p-nitrojodilbenzolo è bensì solubile in acido acetico glaciale, ma da questo solvente lo si riottiene puro, anche se sono presenti sali di mercurio.

I jodilderivati che mi servirono per queste ricerche furono preparati col metodo Ortoleva (1) (corrente di cloro in soluzione acquoso-piridica del joduro organico): solo nel caso dell'o-jodiltoluolo seguii il metodo di Willgerodt (2), cioè preparazione del bicloruro di o-jodosotoluolo, trasformazione in jodosotoluolo mediante soluzione di potassa al 4 % e successiva ossidazione del jodosoderivato a jodiltoluolo mediante ebollizione con acqua.

Jodilbenzolo e cloruro mercurico. — Questo sale si ottiene in tutti tre i modi sopracitati.

(1) Gazz. chim. ital., 1900, II, 1.
(2) B. *26*, I, 361 (1893).

1) Facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio (di recente precipitato e seccato a 300° circa), e continuando l'azione del cloro fino a rifiuto e fino a che il liquido si è fatto ben giallo, si ottiene un liquido che tiene disseminati dei cristalli. La parte limpida versata in acqua dà un precipitato bianco, che tosto cristallizza. Questa sostanza raccolta su filtro, lavata con acqua e cristallizzata dall'acqua bollente si presenta in aghetti bianchi, che per azione del calore si scompongono a 225-27° senza deflagrare (come fa il jodilbenzolo).

Questa sostanza dimostrò subito contenere mercurio, cloro, e gruppi $-JO_2$, poichè la sua soluzione acquosa diede precipitato con acido solfidrico, con nitrato d'argento e separò jodio dal joduro di potassio acidificato. Quest'ultima proprietà è dovuta alla presenza del gruppo $-JO_2$ il quale come dimostrarono V. Meyer e Wachter (1) ed anche Willgerodt (2) ossida quantitativamente l'acido jodidrico anche a freddo secondo l'equazione:

$$RJO_2 + 4HJ = RJ + 2H_2O + J_4.$$

I numeri ottenuti dalla analisi di questa sostanza, per quanto riguarda il mercurio, il cloro e l'ossigeno concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_6H_5JO_2 + HgCl_2.$$

Come avvenga la reazione tra il jodobenzolo ed il cloro in queste determinate condizioni si può spiegare in due modi:

Si può ammettere che il jodobenzolo si trasformi dapprima in bicloruro, il quale poi coll'acido ipocloroso si ossida a jodilbenzolo, che a sua volta si unisce col cloruro mercurico formatosi: oppure che l'acido ipocloroso agisca subito ossidando il jodobenzolo a jodilbenzolo.

Difatti che l'acido ipocloroso possa agire da ossidante sul jodobenzolo è stato dimostrato da Willgerodt (3), il quale agitando il jodobenzolo con una soluzione di acido ipocloroso (da ipoclorito di calcio e anidride carbonica) ebbe dapprima il bicloruro $C_6H_5JCl_2$, che in 2 o 3 giorni, sempre nello stesso liquido, si trasformò in jodilbenzolo puro.

Del resto ormai si sa che il passaggio diretto da jodobenzolo a jodilbenzolo

$$C_6H_5J \longrightarrow C_6H_5JO_2$$

si può fare mediante ossidanti energici.

Infatti Bamberger ed Hill (4), trattando per due ore e mezzo il jodo-

(1) B. *25*, 2632 (1892); ed anche V. Meyer e Askenasy B, *26*. II, 1354 (1893).
(2) B. *26*, II, 1310 (1893).
(3) B. *29*. II, 1567 (1896).
(4) B. *33*. I, 533 (1900).

benzolo con l'acido di Caro, ottennero direttamente il jodilbenzolo e si può aggiungere che più tardi C. Harries (1) potè, mediante ossigeno ozonizzato, ossidare il benzolo a jodosobenzolo

$$C_6H_5J \longrightarrow C_6H_5JO.$$

2) Dai componenti: jodilbenzolo e cloruro di mercurio. Come controprova ho sciolto in acqua i componenti in quantità equimolecolare, per raffreddamento della soluzione ebbi cristalli aghiformi, bianchi, simili ai precedenti. Punto di scomposizione 225-30° con parziale annerimento.

Il dosaggio dell'ossigeno dimostrò trattarsi del sale $C_6H_5JO_2 + HgCl_2$.

3) Dal bicloruro di jodobenzolo e cloruro mercurico. Queste due sostanze scaldate in un eccesso di acqua si sciolgono e dalla soluzione concentrata a metà volume cristallizza il sale doppio $C_6H_5JO_2 + HgCl_2$.

Nella soluzione acquosa di questo sale, e di quelli che seguono, il mercurio non è svelabile dalla potassa caustica, ma bensì dall'acido solfidrico, dal cloruro stannoso, dal deposito di mercurio metallico sopra una lamina di rame immersavi. Però la potassa caustica svela il mercurio sopra i cristalli secchi, i quali si colorano in giallo appena vengono a contatto con questo reattivo. È questo un comportamento simile a quello notato da Willgerodt (2) pei sali doppî che i cloruri delle basi jodiniche danno col cloruro di mercurio, p. es. $[(C_6H_5)_2JCl]_2HgCl_2$, ecc.

Jodilbenzolo e bromuro mercurico. — Il composto di una molecola di jodilbenzolo ed una di bromuro mercurico si ottiene sciogliendo in acqua a caldo i componenti in quantità equimolecolare. Concentrando la soluzione e lasciando raffreddare si separano cristalli aciculari, bianchissimi, a disposizione raggiata. Dopo cristallizzazione dall'acqua, nel qual caso occorre operare con soluzioni non troppo concentrate a caldo, altrimenti si separano aggregati mammellonari, venne dosato il mercurio, il bromo e l'ossigeno. Da questa analisi si calcola la formola

$$C_6H_5JO_2 + HgBr_2.$$

I cristalli di questo sale ricordano nell'aspetto quelli col sublimato, ma sono molto più lucenti e bianchi. Per azione del calore incominciano ad ingiallire verso i 260° e sono decisamente gialli a 305°.

Ho anche cercato di preparare il sale col joduro di mercurio, operando in soluzione acquoso-acetonica, ma finora i risultati non furono soddisfacenti.

p-Jodiltoluolo e cloruro mercurico. — Quantità equimolecolari di p-jodiltoluolo e cloruro mercurico vennero sciolti in molta acqua bollente; dopo filtrazione si lascia cristallizzare, all'occorrenza si concentra. I cristalli che

(1) B. *36.* III, 2996 (1903).
(2) B. *31.* I, 915 (1898).

si separano possono essere simili nell'aspetto esterno ai corrispondenti del jodilbenzolo, o accostati in modo da simulare tavole appiattite e sottili.

Si scompongono a 210° diventando gialli, se però si scalda in fretta la decomposizione è quasi istantanea a 214-15°.

L'ossigeno dato dalla analisi corrisponde con quello richiesto dalla formola

$$CH_3 . C_6 H_4 . JO_2 + HgCl_2 .$$

Lo stesso sale, colle stesse proprietà, si può avere bollendo il bicloruro di p-jodotoluolo, $CH_3 . C_6 H_4 . JCl_2$, con soluzione acquosa di cloruro mercurico.

p-Jodiltoluolo e bromuro mercurico. — Preparato nel modo che si è detto a proposito del relativo sale di jodilbenzolo.

Dalla soluzione acquosa si separa in esilissimi cristalli bianchi, raggruppati in mammelloni a lucentezza setacea. Raccolti su filtro hanno aspetto di bambagia. Anneriscono a 290° circa.

m-Jodiltoluolo con cloruro e con bromuro di mercurio. — Entrambi questi sali doppî si hanno con facilità facendo cristallizzare dall'acqua i componenti sciolti in quantità equimolecolari.

Il sale del m-jodiltoluolo col sublimato, $CH_3 . C_6 H_4 JO_2 + HgCl_2$, forma piccoli prismi bianchi lucenti, raggianti da un punto centrale.

Punto di scomposizione 260°, ingiallisce però verso i 200°.

Il sale col bromuro mercurico dà esili cristalli aghiformi lucenti, avvicinati in modo da simulare certe muffe. Non lo purificai completamente: il prodotto che ebbi si fa giallo a 240° ed è giallo intenso a 270°.

o-Jodiltoluolo e cloruro di mercurio. — Per riguardo ai sali doppî che l'o-jodiltoluolo è capace di formare sia col cloruro, sia col bromuro di mercurio, faccio notare subito una differenza da tutti quelli finora preparati.

Infatti mentre i precedenti jodilderivati cristallizzano con una molecola di sale mercurico, questo invece, come s'è accennato più sopra, ha sempre dato cristalli con mezza molecola, e questo avviene sia che si facciano cristallizzare i componenti sciolti in quantità equimolecolari, sia che si impieghi un eccesso di sale mercurico.

Anche trattando il bicloruro di o-jodotoluolo con sublimato, si ottiene il sale con mezza molecola di cloruro mercurico.

Il sale $CH_3 . C_6 H_4 . JO_2 + {}^1/_2 HgCl_2$ si separa dalle soluzioni acquose in cristalli bianchi, aghiformi, raggruppati a stella. Per azione del calore annerisce a 190°, si decompone rapidamente a 210°.

Il sale $CH_3 . C_6 H_4 JO_2 + {}^1/_2 HgBr_2$ cristallizza in esili prismi raggruppati in masse fioccose. Ingiallisce a 240°.

Comportamento di altri jodilderivati coi sali di mercurio. — Furono preparati i seguenti jodilcomposti:

β-jodilnaftalina	: β-$JO_2 . C_{10} H_7$	;	p. es. 200°
p-clorojodilbenzolo	: $Cl . C_6 H_4 . JO_2$	;	p. es. 232°
p-bromojodilbenzolo	: $Br . C_6 H_4 . JO_2$	;	p. es. 231°
p-nitrojodilbenzolo	: $NO_2 . C_6 H_4 . JO_2$	;	p. es. 216°

I tentativi fatti per ottenere i sali doppi da questi corpi furono sino ad ora infruttuosi, sia perchè alcune di queste sostanze sono quasi insolubili in acqua od in solventi che si prestino a questo genere di ricerche, sia perchè in altri cristallizzano inalterate anche in presenza di sali di mercurio.

p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico. — Il p-nitrotoluolo è finora l'unico fra i nitroderivati studiati che cristallizzi con una molecola di cloruro mercurico. Questo sale doppio si separa dalla soluzione alcoolica (fatta in quantità equimolecolare) dei componenti.

I cristalli sono aghiformi, lievemente gialli, e ricristallizzati dall'alcool assoluto, diedero all'analisi numeri corrispondenti alla formola

$$NO_2 . C_6 H_4 . CH_3 + HgCl_2 .$$

I cristalli di questo sale differiscono per la forma cristallina da quelli del p-nitrotoluolo, poichè mentre il p-nitrotoluolo si presenta in forme romboedriche, il sale doppio col sublimato dà invece cristalli prismatici.

Questo sale non si conserva all'aria, nel vuoto perde lentamente nitrotoluolo. Si conserva molto bene in essiccatore su cloruro di calcio e saturo di vapori di p-nitrotoluolo.

Per azione del calore i cristalli si rammolliscono a 105° circa (p. f. del p-nitrotoluolo 54°), la fusione è avanzata a 150°, è evidente a 200°, a circa 222° la sostanza annerisce.

Questo lavoro comparirà con maggiori particolari nella Gazzetta Chimica Italiana.

Per ultimo ringrazio il laureando in chimica, sig. A. De Vecchi pel valido e costante aiuto prestatomi in questa serie di ricerche.

V. C.